

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 11 月 4 日 (04.11.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/095891 A1

- (51) 国際特許分類: H05B 33/22
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/005621
- (22) 国際出願日: 2004 年 4 月 20 日 (20.04.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-117886 2003 年 4 月 23 日 (23.04.2003) JP
特願2004-15487 2004 年 1 月 23 日 (23.01.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): コニカミノルタホールディングス株式会社 (KONICA MINOLTA HOLDINGS, INC.) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内 1 丁目 6 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 加藤 栄作 (KATO, Eisaku) [JP/JP]; 〒191-8511 東京都日野市さくら町 1 番地 コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内 Tokyo (JP). 北 弘志 (KITA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒191-8511 東京都日野市さくら町 1 番地 コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内 Tokyo (JP). 押山 智寛 (OSHIYAMA, Tomohiro) [JP/JP]; 〒191-8511 東京都日野市さくら町 1 番地 コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内 Tokyo (JP). 福田 光弘 (FUKUDA, Mitsuhiro) [KR/JP]; 〒191-8511

東京都日野市さくら町 1 番地 コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内 Tokyo (JP). 硯里 善幸 (SUZURI, Yoshiyuki) [JP/JP]; 〒191-8511 東京都日野市さくら町 1 番地 コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内 Tokyo (JP). 植田 則子 (UEDA, Noriko) [JP/JP]; 〒191-8511 東京都日野市さくら町 1 番地 コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

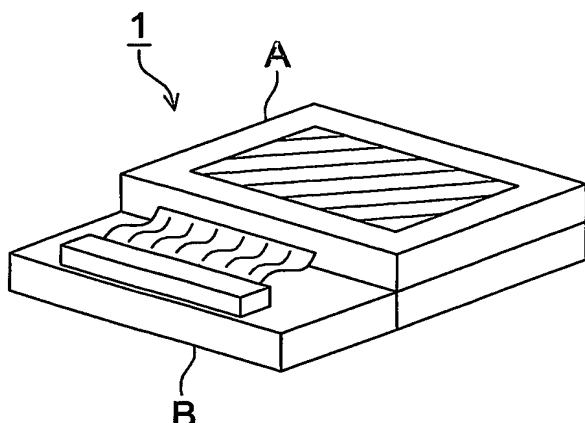
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: MATERIAL FOR ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE, ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE, ILLUMINATING DEVICE AND DISPLAY

(54) 発明の名称: 有機エレクトロルミネッセンス素子用材料、有機エレクトロルミネッセンス素子、照明装置、表示装置



(57) Abstract: An organic EL device is disclosed which has excellent characteristics such as high luminous efficiency, good external quantum efficiency, and long driving duration in case where it is driven at a high temperature of 50°C. An illuminating device and a display using such an organic EL device are also disclosed. A material for organic EL devices which can be preferably used for such an organic EL device is further disclosed.

(57) 要約: 発光輝度が高く、外部取り出し量子効率が良好であり、且つ、50°Cでの高温駆動時における駆動寿命が長いという優れた特徴を示す有機EL素子、該有機EL素子を用いた照明装置および表示装置を提供し、更に、前記有機EL素子として好適に用いられる有機EL素子材料を提供することができた。



— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 *PCT* ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

有機エレクトロルミネッセンス素子用材料、有機エレクトロルミネッセンス素子、照明装置、表示装置

5

技術分野

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子用材料、有機エレクトロルミネッセンス素子、照明装置、表示装置に関する。

10 背景技術

従来、発光型の電子ディスプレイデバイスとして、エレクトロルミネッセンスディスプレイ（ELD）がある。ELDの構成要素としては、無機エレクトロルミネッセンス素子や有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子ともいう）が挙げられる。

15 無機エレクトロルミネッセンス素子は平面型光源として使用されてきたが、発光素子を駆動させるためには交流の高電圧が必要である。

一方、有機EL素子は、発光する化合物を含有する発光層を、陰極と陽極で挟んだ構成を有し、発光層に電子及び正孔を注入して、再結合させることにより励起子（エキシトン）を生成させ、このエキシトンが失活する際の光の放出
20 （蛍光・リン光）を利用して発光する素子であり、数V～数十V程度の電圧で発光が可能であり、さらに、自己発光型であるために視野角に富み、視認性が高く、薄膜型の完全固体素子であるために省スペース、携帯性等の観点から注目されている。

今後の実用化に向けた有機EL素子の開発としては、さらに低消費電力で効率よく高輝度に発光する有機EL素子が望まれているわけであり、例えば、スチルベン誘導体、ジスチリルアリーレン誘導体またはトリススチリルアリーレン誘導体に、微量の蛍光体をドーピングし、発光輝度の向上、素子の長寿命化を達成する技術（例えば、特許文献1参照。）、8-ヒドロキシキノリンアルミニウム錯体をホスト化合物として、これに微量の蛍光体をドーピングした有機発光層を有する素子（例えば、特許文献2参照。）、8-ヒドロキシキノリンアルミニウム錯体をホスト化合物として、これにキナクリドン系色素をドーピングした有機発光層を有する素子（例えば、特許文献3参照。）等が知られている。

- 10 上記特許文献に開示されている技術では、励起一重項からの発光を用いる場合、一重項励起子と三重項励起子の生成比が1 : 3であるため発光性励起種の生成確率が25%であることと、光の取り出し効率が約20%であるため、外部取り出し量子効率（ η_{ext} ）の限界は5%とされている。

ところが、プリンストン大より、励起三重項からのリン光発光を用いる有機EL素子の報告（例えば、非特許文献1参照。）がされて以来、室温でリン光を示す材料の研究が活発になってきている（例えば、非特許文献2及び特許文献4参照。）。

励起三重項を使用すると、内部量子効率の上限が100%となるため、励起一重項の場合に比べて原理的に発光効率が4倍となり、冷陰極管とほぼ同等の性能が得られ照明用にも応用可能であり注目されている。

例えば、多くの化合物がイリジウム錯体系等重金属錯体を中心に合成検討されている（例えば、非特許文献3参照。）。

また、ドーパントとして、トリス（2-フェニルピリジン）イリジウムを用

いた検討がされている（例えば、非特許文献 2 参照。）。

その他、ドーパントとして $\text{Ir}(\text{acac})_3$ 、例えば $(\text{ppy})_3\text{Ir}(\text{acac})$ （例えば、非特許文献 4 参照。）を、また、ドーパントとして、トリス（2-（p-トリル）ピリジン）イリジウム（ $\text{Ir}(\text{ptpy})_3$ ）、トリス（ベンゾ[h]キノリン）イリジウム（ $\text{Ir}(\text{bzq})_3$ ）、 $\text{Ir}(\text{bzq})_2\text{ClP}(\text{Bu})_3$ 等を用いた検討（例えば、非特許文献 5 参照。）が行われている。

また、高い発光効率を得るために、ホール輸送性の化合物をリン光性化合物のホストとして用いている（例えば、非特許文献 6 参照。）。

また、各種電子輸送性材料をリン光性化合物のホストとして、これらに新規なイリジウム錯体をドーピングして用いている（例えば、非特許文献 4 参照）。さらに、ホールブロック層の導入により高い発光効率を得ている（例えば、非特許文献 5 参照。）。

現在、このリン光発光を用いた有機 EL 素子の更なる発光の高効率化、長寿命化が検討されている。

15 しかし、緑色発光については理論限界である 20% 近くの外部取り出し効率が達成されているものの、低電流領域（低輝度領域）のみであり、高電流領域（高輝度領域）では、いまだ理論限界は達成されていない。さらに、その他の発光色についてもまだ十分な効率が得られておらず改良が必要であり、また、今後の実用化に向けた有機 EL 素子では、更に、低消費電力で効率よく高輝度
20 に発光する有機 EL 素子の開発が望まれている。特に青色リン光発光の有機 EL 素子において高効率に発光する素子が求められている。

本発明は係る課題に鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、発光効率が高くなる有機 EL 素子用材料、該有機 EL 素子用材料を用いた有機 EL 素子、

照明装置および表示装置を提供することである。さらに、長寿命となる有機EL素子用材料、該有機EL素子用材料を用いた有機EL素子、照明装置、表示装置、及び、前記有機EL素子用材料として好適に用いられる新規化合物を提供することである。

- 5 前記リン光発光を用いた有機EL素子におけるホスト材料をはじめとする有機EL素子用材料において、CBPをはじめとする、カルバゾール環等の含窒素芳香族環化合物を含む材料は高効率な材料としてよく知られているが、本発明者等は幾つかのカルバゾール類縁体を含む、ある種の含窒素芳香族環化合物が有機EL素子用材料として高効率であることを見いだした。
- 10 これらのカルバゾール類縁体の幾つかを含む化合物の例は既に開示されており、例えば、カルボリン構造を部分構造として含み、窒素原子もしくはアリアルを中心として、3方向又は4方向に延びる化学構造であって、熱的に安定な正孔輸送材料が開示されている（特許文献5参照）。

また、前記含窒素芳香族環化合物を含有する材料であって、輝度が高い発光
15 材料が開示されている（特許文献6参照）。

しかしながら前記特許文献5には、含窒素芳香族環化合物ジアザカルバゾール構造を有する化合物については開示がなく、前記特許文献6には、含窒素芳香族環化合物のうち、分子量が450未満のものしか開示がない。また、いずれにおいてもリン光発光の有機エレクトロルミネッセンス素子については開示
20 がない。

（特許文献1）

特許第3093796号明細書

(特許文献2)

特開昭63-264692号公報

(特許文献3)

特開平3-255190号公報

5 (特許文献4)

米国特許第6,097,147号明細書

(特許文献5)

特公平7-110940号公報

(特許文献6)

10 特開2001-160488号公報

(非特許文献1)

M. A. Baldo et al., nature、395巻、15
1-154ページ(1998年)

(非特許文献2)

15 M. A. Baldo et al., nature、403巻、17
号、750-753ページ(2000年)

(非特許文献3)

S. Lamansky et al., J. Am. Chem. Soc.,
123巻、4304ページ(2001年)

20 (非特許文献4)

M. E. Thompson et al., The 10th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence(EL'00、

浜松)

(非特許文献5)

Moon-Jae Youn, Og, Tetsuo Tsutsu
i et al., The 10th International Work
5 shop on Inorganic and Organic Elect
roluminescence (EL' 00、浜松)

(非特許文献6)

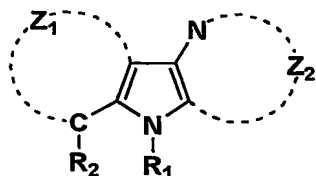
Ikai et al., The 10th Internatio
nal Workshop on Inorganic and Organ
10 ic Electroluminescence (EL' 00、浜松)

発明の開示

本発明の上記目的は、下記の構成1～13により達成された。

(1) 下記一般式(1)で表され、且つ、分子量が450以上のピロール
15 誘導体であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

一般式(1)



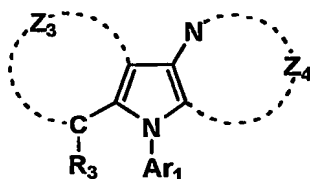
20

(式中、R₁は、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基または置換基を有していてもよい複素環基をあらわす。R₂は、水素原子または置換基を表す。

Z_1 は、5員～7員の環構造を形成するのに必要な原子群を表し、 Z_2 は、各々5員～7員の含窒素複素環を形成するのに必要な原子群を表す。）

(2) 前記一般式(1)で表されるピロール誘導体が、下記一般式(2)で表されるピロール誘導体であることを特徴とする(1)に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

一般式(2)

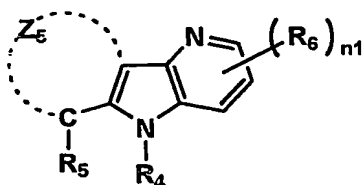


10

(式中、 Ar_1 は、置換基を有していてもよいアリール基または置換基を有していてもよい複素環基を表し、 R_3 は水素原子または置換基を表す。 Z_3 、 Z_4 は、5員～7員の環構造を形成するのに必要な原子群を表す。)

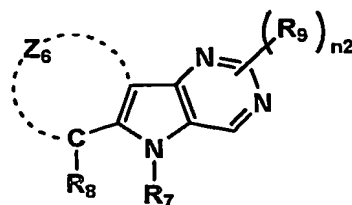
(3) 前記一般式(1)で表されるピロール誘導体が、下記一般式(3)～(6)で表されるいずれか1種のピロール誘導体であることを特徴とする(1)に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

一般式(3)

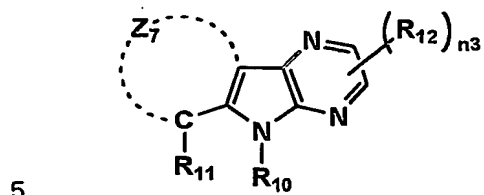


20

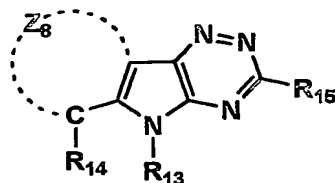
一般式(4)



一般式(5)



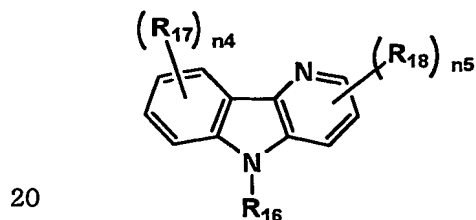
一般式(6)



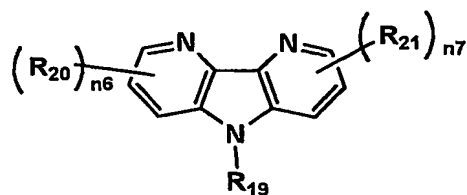
(式中、 R_4 、 R_7 、 R_{10} 、 R_{13} は、各々置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基または置換基を有していてもよい複素環基をあらわす。 R_5 、 R_6 、 R_8 、 R_9 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{14} 、 R_{15} は、各々置換基を表す。 $Z_5 \sim Z_8$ は、各々5員～7員の環構造を形成するのに必要な原子群を表す。 n_1 は0～3の整数を表し、 n_2 、 n_3 は0～2の整数を表す。)

(4) 前記一般式(1)で表されるピロール誘導体が、下記一般式(7)～(10)で表されるいずれか1種のピロール誘導体であることを特徴とする
 (1)に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

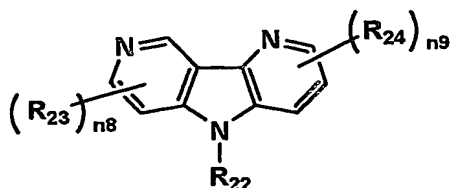
一般式(7)



一般式(8)

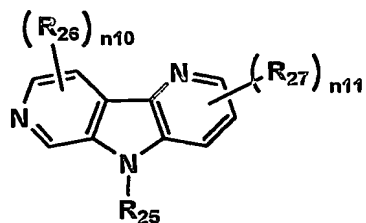


一般式(9)



5

一般式(10)

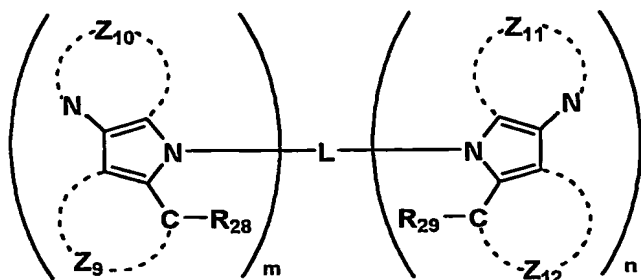


(式中、 R_{16} 、 R_{19} 、 R_{22} 、 R_{25} は、各々置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基または置換基を有していてもよい複素環基を表す。 R_{17} 、 R_{18} 、 R_{20} 、 R_{21} 、 R_{23} 、 R_{24} 、 R_{26} 、 R_{27} は、各々置換基を表す。 n_4 は0～4の整数を表し、 $n_5 \sim n_{11}$ は0～3の整数を表す。)

(5) 前記一般式(1)で表されるピロール誘導体が、下記一般式(11)で表されるピロール誘導体であることを特徴とする(1)に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

15

一般式(11)



20

(式中、 R_{28} 、 R_{29} は、各々水素原子または置換基を表し、 Z_9 、 Z_{12} は、5員～7員の環構造を形成するのに必要な原子群を表し、 Z_{10} 、 Z_{11} は、各々5員

～7員の含窒素複素環を形成するのに必要な原子群を表し、Lは2価～4価の連結基を表し、m、nは、各々1～2の整数を表す。）

(6) 前記一般式(1)または前記一般式(2)で表されるピロール誘導体の蛍光極大発光波長が500nm以下であることを特徴とする(1)～(5)のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

(7) 一对の電極間に、少なくとも発光層を含む構成層を有し、該構成層のうち少なくとも一層が、(1)～(6)のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

10 (8) 前記発光層が、前記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含有することを特徴とする(7)に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

(9) 前記構成層が、正孔阻止層を有し、該正孔阻止層が前記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含有することを特徴とする(7)または(8)に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

15 (10) 青色に発光することを特徴とする(7)～(10)のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

(11) 白色に発光することを特徴とする(7)～(10)のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

(12) (7)～(11)のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を有することを特徴とする照明装置。

20 (13) (7)～(11)のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を備えたことを特徴とする表示装置。

図面の簡単な説明

第1図は、有機EL素子から構成される表示装置の一例を示す模式図である。

第2図は、表示部の模式図である。

第3図は、画素の模式図である。

5 第4図は、パッシブマトリクス方式フルカラー表示装置の模式図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子という）
においては、前記1～6のいずれか1項に規定される、少なくとも1種の有機
10 EL素子用材料を用いることにより、前記7～11のいずれか1項に規定され
る、高輝度、高い外部取り出し効率を示し、且つ、駆動寿命の長い有機EL素
子を得ることが出来た。また、本発明の有機EL素子を具備する表示装置や照
明装置についても併せて提供できることが出来た。

以下、本発明に係る各構成要素の詳細について、順次説明する。

15 《有機EL素子用材料》

本発明に係る有機EL素子用材料について説明する。

《一般式（1）で表される有機EL素子用材料》

本発明に係る一般式（1）で表される有機EL素子用材料について説明する。

本発明者等は、鋭意検討の結果、前記一般式（1）で表される有機EL素子
20 用材料を用いた有機EL素子は、発光効率が高くなることを見出した。さらに、
前記一般式（1）で表される有機EL素子用材料を用いた有機EL素子は、高
い外部取り出し効率を示し、且つ、駆動寿命が長くなることを見出した。

更に、本発明者等は、前記一般式（1）で表され、且つ、分子量が450以

上のピロール誘導体の中でも、各々後述する、前記一般式(2)で表されるピロール誘導体、前記一般式(3)～(6)で表されるいずれか1種のピロール誘導体、前記一般式(7)～(10)で表されるいずれか1種のピロール誘導体または前記一般式(11)で表されるピロール誘導体が、本発明に記載の効果5 果をより好ましく奏することを見出した。

前記一般式(1)において、 R_1 で表される、置換基を有していてもよいアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基等が挙げられる。ここで、有し10 ていても良い置換基としては、後述する R_2 で表される置換基等が挙げられる。

前記一般式(1)において、 R_1 で表される、置換基を有していてもよいシクロアルキル基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。ここで、有していても良い置換基としては、後述する R_2 で表される置換基等が挙げられる。

15 前記一般式(1)において、 R_1 で表される、置換基を有していてもよいアリール基としては、例えば、フェニル基、*p*-クロロフェニル基、メシチル基、トリル基、キシリル基、ピフェニリル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基等が挙げられる。ここで、有していても良い置換基としては、後述する R_2 で表される置換基等が挙げられる。

20 前記一般式(1)において、 R_1 で表される、置換基を有していてもよい複素環基としては、例えば、フリル基、チエニル基、ピリジル基、ピリダジニル基、ピリミジニル基、ピラジニル基、トリアジニル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、チアゾリル基、カルバゾリル基、カルボリニル基、ジアザカルバゾリル

基（ここで、ジアザカルバゾリル基とは、カルボリン環を構成する炭素原子の少なくとも一つが窒素原子で置換された基であり、アザカルボリニル基と略称することも可能である）、キナゾリニル基、フタラジニル基等の芳香族複素環基や、イソクロマニル基、ピロリジニル基、クロマニル基、イミダゾリジニル基、
5 イミダゾリニル基、モルホリニル基、ピペリジル基、ピペラジニル基、ピラゾリニル基、ピラゾリジニル基、オキサゾリジニル基等の非芳香族複素環基等が挙げられる。ここで、有していても良い置換基としては、後述するR₂で表される置換基等が挙げられる。

前記一般式（1）において、R₂で表される置換基としては、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基等）、シクロアルキル基（例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等）、アルケニル基（例えば、ビニル基、アリル基等）、アルキニル基（例えば、エチニル基、プロパルギル基等）、アリール基（例えば、
10 フェニル基、ナフチル基等）、芳香族複素環基（例えば、フリル基、チエニル基、ピリジル基、ピリダジニル基、ピリミジニル基、ピラジニル基、トリアジニル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、チアゾリル基、カルバゾリル基、カルボリニル基、ジアザカルバゾリル基、キナゾリニル基、フタラジニル基等）、複素環基（例えば、イソクロマニル基、ピロリジニル基、クロマニル基、イミダゾリジニル基、イミダゾリニル基、モルホリニル基、ピペリジル基、ピペラジニル基、ピラゾリニル基、ピラゾリジニル基、オキサゾリジニル基等）、アルコキシル基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、ドデシルオキシ基等）、シクロア
20

ルコキシシル基(例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等)、
アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基、ナフチルオキシ基等)、アルキルチ
オ基(例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ペンチルチオ
基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、ドデシルチオ基等)、シクロアルキルチ
5 オ基(例えば、シクロペンチルチオ基、シクロヘキシルチオ基等)、アリールチ
オ基(例えば、フェニルチオ基、ナフチルチオ基等)、アルコキシカルボニル基
(例えば、メチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基、ブチルオ
キシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル
基等)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェニルオキシカルボニル基、
10 ナフチルオキシカルボニル基等)、スルファモイル基(例えば、アミノスルホニ
ル基、メチルアミノスルホニル基、ジメチルアミノスルホニル基、ブチルアミ
ノスルホニル基、ヘキシルアミノスルホニル基、シクロヘキシルアミノスルホ
ニル基、オクチルアミノスルホニル基、ドデシルアミノスルホニル基、フェニ
ルアミノスルホニル基、ナフチルアミノスルホニル基、2-ピリジルアミノス
15 ルホニル基等)、アシル基(例えば、アセチル基、エチルカルボニル基、プロピ
ルカルボニル基、ペンチルカルボニル基、シクロヘキシルカルボニル基、オク
チルカルボニル基、2-エチルヘキシルカルボニル基、ドデシルカルボニル基、
フェニルカルボニル基、ナフチルカルボニル基、ピリジルカルボニル基等)、ア
シルオキシ基(例えば、アセチルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、ブチ
20 ルカルボニルオキシ基、オクチルカルボニルオキシ基、ドデシルカルボニルオ
キシ基、フェニルカルボニルオキシ基等)、アミド基(例えば、メチルカルボニ
ルアミノ基、エチルカルボニルアミノ基、ジメチルカルボニルアミノ基、プロ
ピルカルボニルアミノ基、ペンチルカルボニルアミノ基、シクロヘキシルカル

ボニルアミノ基、2-エチルヘキシルカルボニルアミノ基、オクチルカルボニルアミノ基、ドデシルカルボニルアミノ基、フェニルカルボニルアミノ基、ナフチルカルボニルアミノ基等)、カルバモイル基(例えば、アミノカルボニル基、メチルアミノカルボニル基、ジメチルアミノカルボニル基、プロピルアミノカルボニル基、ペンチルアミノカルボニル基、シクロヘキシルアミノカルボニル基、オクチルアミノカルボニル基、2-エチルヘキシルアミノカルボニル基、ドデシルアミノカルボニル基、フェニルアミノカルボニル基、ナフチルアミノカルボニル基、2-ピリジルアミノカルボニル基等)、ウレイド基(例えば、メチルウレイド基、エチルウレイド基、ペンチルウレイド基、シクロヘキシルウレイド基、オクチルウレイド基、ドデシルウレイド基、フェニルウレイド基、ナフチルウレイド基、2-ピリジルアミノウレイド基等)、スルフィニル基(例えば、メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、ブチルスルフィニル基、シクロヘキシルスルフィニル基、2-エチルヘキシルスルフィニル基、ドデシルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基、ナフチルスルフィニル基、2-ピリジルスルフィニル基等)、アルキルスルホニル基(例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、ブチルスルホニル基、シクロヘキシルスルホニル基、2-エチルヘキシルスルホニル基、ドデシルスルホニル基等)、アリールスルホニル基(フェニルスルホニル基、ナフチルスルホニル基、2-ピリジルスルホニル基等)、アミノ基(例えば、アミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ブチルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、ドデシルアミノ基、アニリノ基、ナフチルアミノ基、2-ピリジルアミノ基等)、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等)、フッ化炭化水素基(例えば、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフル

オロエチル基、ペンタフルオロフェニル基等)、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、シリル基(例えば、トリメチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリフェニルシリル基、フェニルジエチルシリル基等)、等が挙げられる。

- 5 これらの置換基は、上記の置換基によってさらに置換されていてもよい。また、これらの置換基は複数が互いに結合して環を形成していてもよい。

前記一般式(1)において、 Z_1 で形成される5員～7員の環構造としては、シクロペンテン環、シクロペンタジエン環、ベンゼン環、ピリジン環、チオピラン環、ピラン環、シクロヘキセン環、シクロヘキサジエン環、シクロヘプテ
10 ン環、シクロヘプタジエン環、フラン環、チオフエン環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、オキサジアゾール環、トリアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、チアゾール環、インドール環等が挙げられる。更に、前記 Z_1 で形成される5員～7員の環構造は、上記一般式(1)において、 R_2 で表される置換基を有してもよい。

- 15 前記一般式(1)において、 Z_2 で形成される、5員～7員の含窒素複素環構造としては、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、オキサジアゾール環、トリアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、チアゾール環等が挙げられる。更に、前記 Z_1 で形成される5員～7員の環構造は、上記一般式(1)において、 R_2 で表される置換基を有してもよい。更
20 に、前記 Z_1 で形成される5員～7員の環構造は、上記一般式(1)において、 R_2 で表される置換基を有してもよい。

《一般式(2)で表される有機EL素子用材料》

本発明に係る一般式(2)で表される有機EL素子材料について説明する。

前記一般式(2)において、 A_{r1} で表される置換基を有していてもよいアリール基は、前記一般式(1)において、 R_1 で表される、置換基を有していてもよいアリール基と同義である。

前記一般式(2)において、 A_{r1} で表される置換基を有していてもよい複素5環基は、前記一般式(1)において、 R_1 で表される、置換基を有していてもよい複素環基と同義である。

前記一般式(2)において、 R_3 で表される置換基は、前記一般式(1)において、 R_2 で表される置換基と同義である。

前記一般式(2)において、 Z_3 で表される5員～7員の環構造は、前記一般10式(1)において、 Z_1 で形成される5員～7員の環構造と同義である。

前記一般式(2)において、 Z_4 で形成される、5員～7員の含窒素複素環構造は、前記一般式(1)において、 Z_2 で形成される、5員～7員の含窒素複素環構造と同義である。

《一般式(3)～(6)で表されるいずれか1種の有機EL素子用材料》

15 本発明に係る一般式(3)～(6)で各々表される有機EL素子用材料について説明する。

前記一般式(3)～(6)において、 R_4 、 R_7 、 R_{10} 、 R_{13} で、各々表される置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよい複素環基は、前記一般式(1)において、 R_1 で表される、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよい複素環基と各々同義である。

20

前記一般式(3)～(6)において、 R_5 、 R_6 、 R_8 、 R_9 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{14} 、 R_{15} で、各々表される置換基は、前記一般式(1)において、 R_2 で表される置換基と同義である。

前記一般式(3)において、 $Z_5 \sim Z_8$ で、各々表される5員～7員の環構造5は、前記一般式(1)において、 Z_1 で形成される5員～7員の環構造と同義である。

《一般式(7)～(10)で表されるいずれか1種の有機EL素子用材料》

本発明に係る一般式(7)～(10)で各々表される有機EL素子用材料について説明する。

10 前記一般式(7)～(10)において、 R_{16} 、 R_{19} 、 R_{22} 、 R_{25} で、各々表される、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよい複素環基は、前記一般式(1)において、 R_1 で表される、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換
15 基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよい複素環基と各々同義である。

前記一般式(7)～(10)において、 R_{17} 、 R_{18} 、 R_{20} 、 R_{21} 、 R_{23} 、 R_{24} 、 R_{26} 、 R_{27} で、各々表される置換基は、前記一般式(1)において、 R_2 で表される置換基と同義である。

20

《一般式(11)で表される有機EL素子用材料》

本発明に係る一般式(11)で各々表される有機EL素子用材料について説明する。

前記一般式 (1 1) において、 R_{28} 、 R_{29} で、各々表される置換基は、前記一般式 (1) において、 R_2 で表される置換基と同義である。

前記一般式 (1 1) において、 Z_9 、 Z_{12} が、各々形成する、5員～7員の環構造は、前記一般式 (1) において、 Z_1 で形成される5員～7員の環構造と同義である。

前記一般式 (1 1) において、 Z_{10} 、 Z_{11} が、各々形成する5員～7員の含窒素複素環は、前記一般式 (1) において、 Z_2 で形成される、5員～7員の含窒素複素環構造と同義である。

前記一般式 (1 1) において、 L で表される2価の連結基としては、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基などの炭化水素基のほか、前記アルキレン基、前記アルケニレン基、前記アルキニレン基、前記アリーレン基中、各々ヘテロ原子（例えば、窒素原子、硫黄原子、珪素原子等）を含むものであってもよく、また、チオフェン-2, 5-ジイル基や、ピラジ-2, 3-ジイル基のような、芳香族複素環を有する化合物（ヘテロ芳香族化合物ともいう）に由来する2価の連結基であってもよいし、酸素や硫黄などのカルコゲン原子であってもよい。また、アルキルイミノ基、ジアルキルシランジイル基やジアリールゲルマンジイル基のような、ヘテロ原子を会して連結する基でもよい。

L で表される2価の連結基として用いられる、アルキレン基としては、例えば、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、プロピレン基、エチルエチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、ウンデカメチレン基、ドデカメチレン基、シクロヘキシレン

基（例えば、1, 6-シクロヘキサンジイル基等）、シクロペンチレン基（例えば、1, 5-シクロペンタンジイル基など）等が挙げられる。

Lで表される2価の連結基として用いられるアルケニレン基としては、例えば、プロペニレン基、ビニレン基（エチニレン基ともいう）、4-プロピル-2, 5-ペンテニレン基等が挙げられる。

Lで表される2価の連結基として用いられるアルキニレン基としては、例えば、エチニレン基、3-ペンチニレン基等が挙げられる。

Lで表される2価の連結基として用いられるアリーレン基としては、o-フェニレン基、m-フェニレン基、p-フェニレン基、ナフタレンジイル基、アントラセンジイル基、ナフタセンジイル基、ピレンジイル基、ナフチルナフタレンジイル基、ビフェニルジイル基（例えば、3, 3'-ビフェニルジイル基、3, 6-ビフェニルジイル基等）、テルフェニルジイル基、クアテルフェニルジイル基、キンクフェニルジイル基、セキシフェニルジイル基、セプチフェニルジイル基、オクチフェニルジイル基、ノビフェニルジイル基、デシフェニルジイル基等が挙げられる。

Lで表される2価の連結基として用いられる2価の複素環基を有する基としては、例えば、オキサゾールジイル基、ピリミジンジイル基、ピリダジンジイル基、ピランジイル基、ピロリンジイル基、イミダゾリンジイル基、イミダゾリジンジイル基、ピラゾリジンジイル基、ピラゾリンジイル基、ピペリジンジイル基、ピペラジンジイル基、モルホリンジイル基、キヌクリジンジイル基等が挙げられ、また、チオフェン-2, 5-ジイル基や、ピラジン-2, 3-ジイル基のような、芳香族複素環を有する化合物（ヘテロ芳香族化合物ともいう）に由来する2価の連結基であってもよい。

前記一般式(11)において、Lで表される3価の連結基としては、例えば、エタントリイル基、プロパントリイル基、ブタントリイル基、ペンタントリイル基、ヘキサントリイル基、ヘプタントリイル基、オクタントリイル基、ノナントリイル基、デカントリイル基、ウンデカントリイル基、ドデカントリイル
5 基、シクロヘキサントリイル基、シクロペンタントリイル基、ベンゼントリイル基、ナフタレントリイル基、トリアジントリイル基等が挙げられるが、更に、上記の2価の連結基の各々に、更にひとつ2価の連結基がついたもの等が3価の基として用いることが出来る。

前記一般式(11)において、Lで表される4価の連結基としては、例えば、
10 プロパンジイリデン基、1, 3-プロパンジイル-2-イリデン基、ブタンジイリデン基、ペンタンジイリデン基、ヘキサンジイリデン基、ヘプタンジイリデン基、オクタンジイリデン基、ノナンジイリデン基、デカンジイリデン基、ウンデカンジイリデン基、ドデカンジイリデン基、シクロヘキサンジイリデン基、シクロペンタンジイリデン基、ベンゼンテトライル基、ナフタレンテトラ
15 イル基等が挙げられるが、更に、上記のLで表される3価の基に更にひとつの結合基(2価の結合基が置換すると4価になる)がついたもの等が4価の連結基として用いることが出来る。

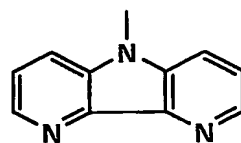
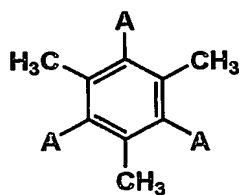
以下に、本発明に係る有機EL素子用材料の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

化合物

中心骨格

A

1

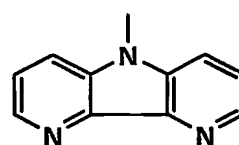
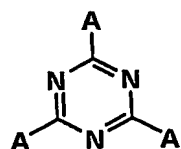


化合物

中心骨格

A

2

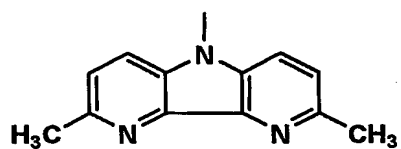
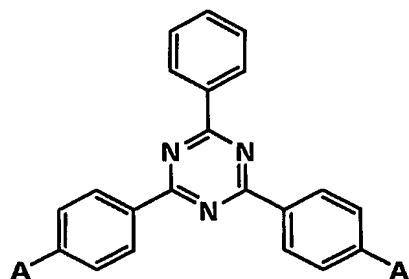


化合物

中心骨格

A

3

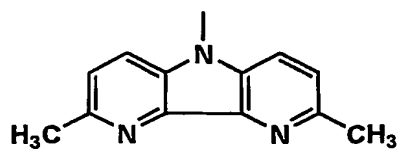
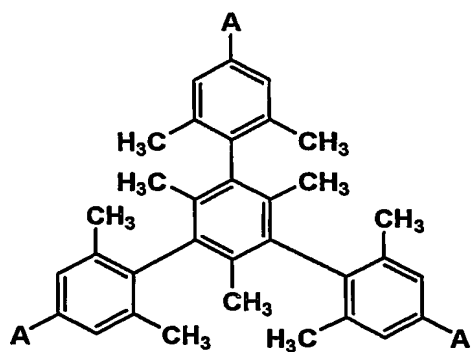


化合物

中心骨格

A

4

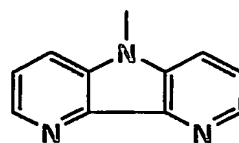
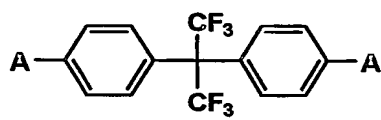


化合物

中心骨格

A

5



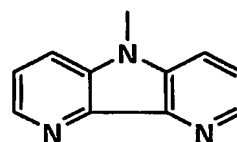
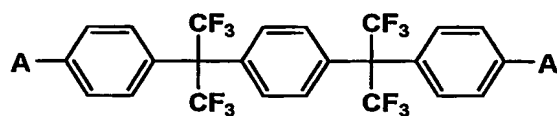
5

化合物

中心骨格

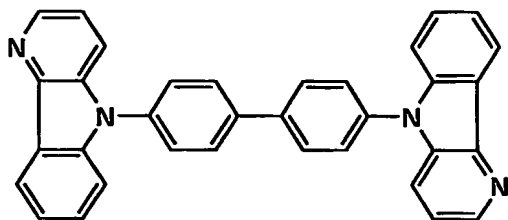
A

6



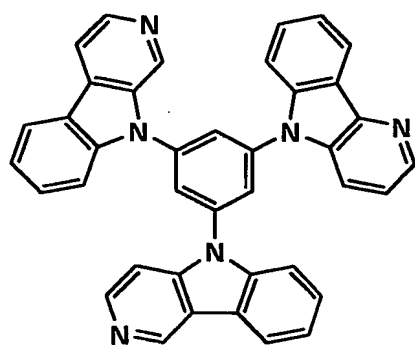
7

10



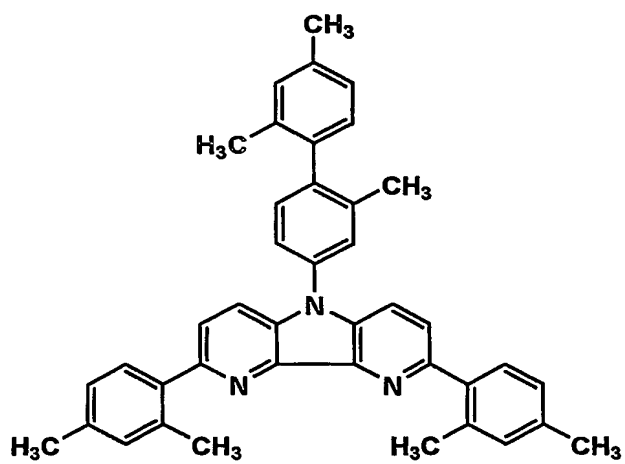
8

15



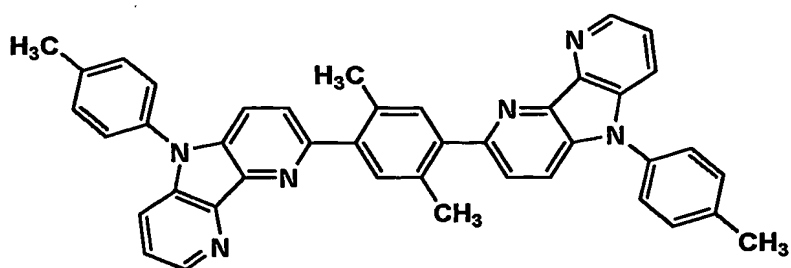
9

5



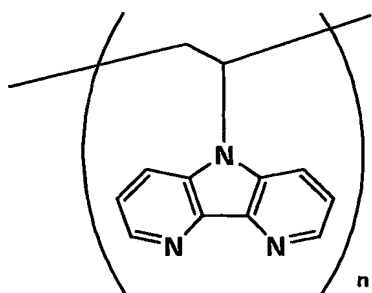
10

10



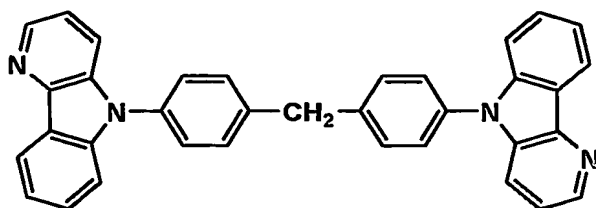
11

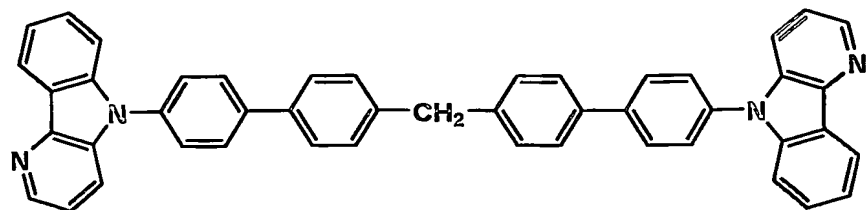
15



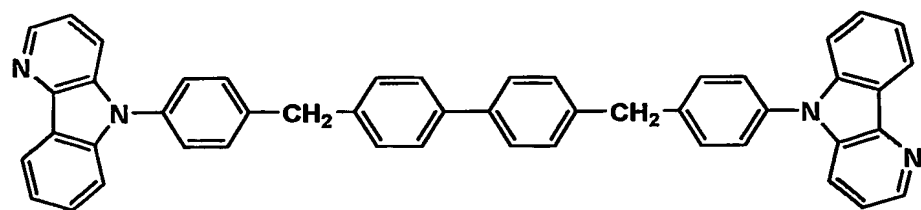
12

20

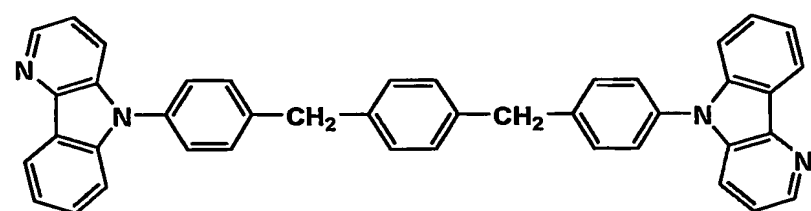
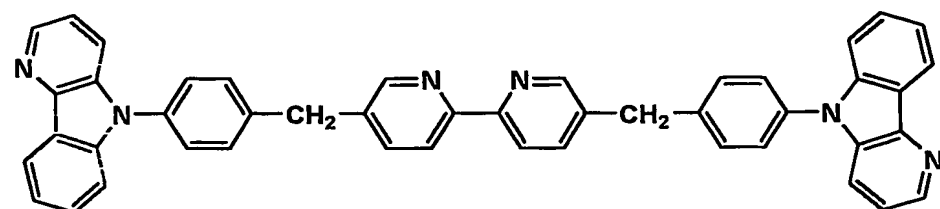


13

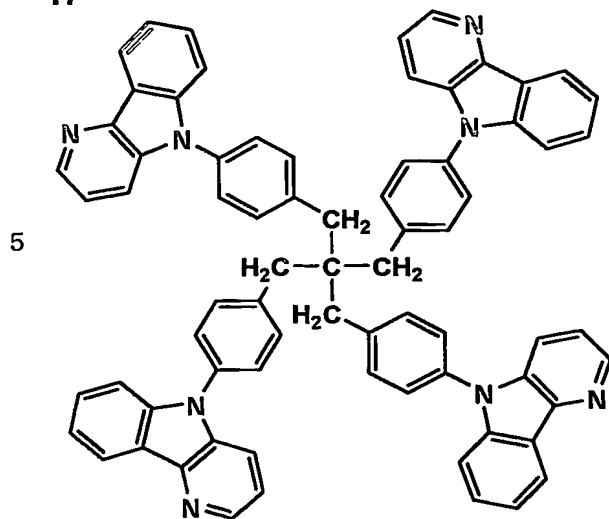
5

14

10

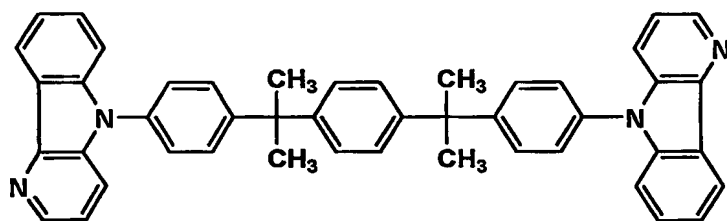
1515 **16**

17



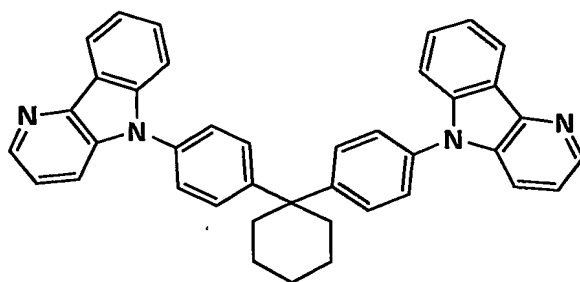
10

18



15

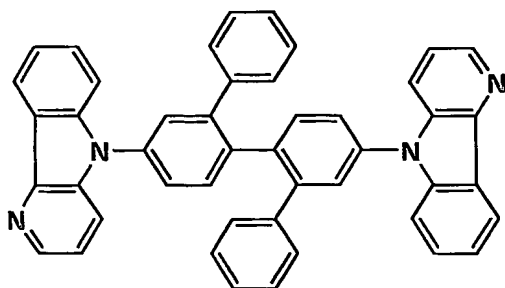
19



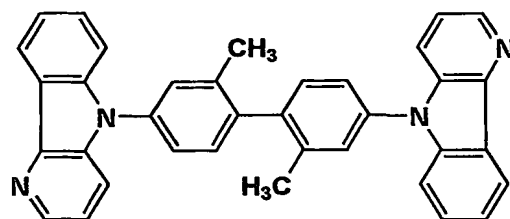
20

27

20

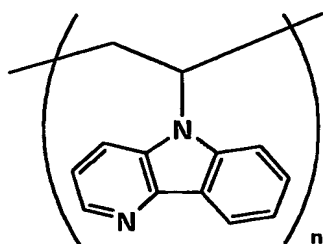


21

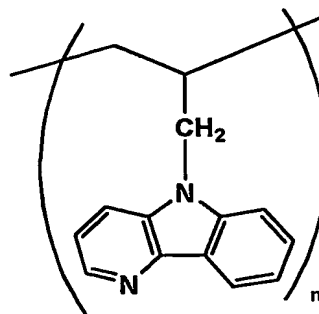


22

5

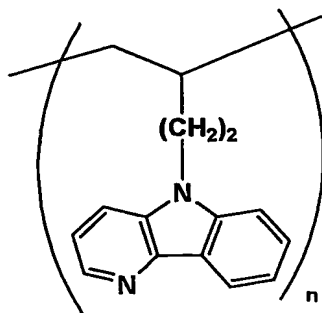


23



24

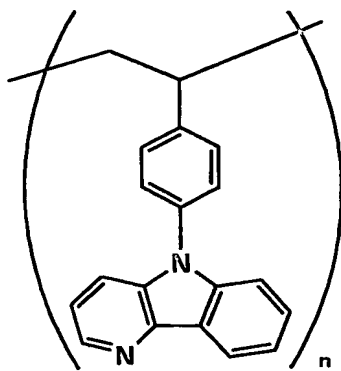
10



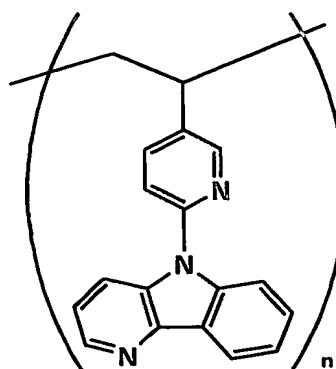
28

25

5

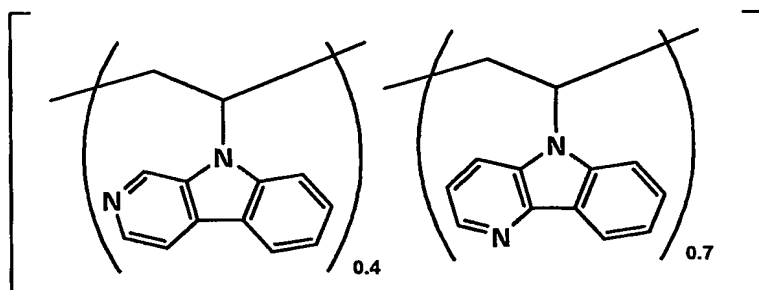


26

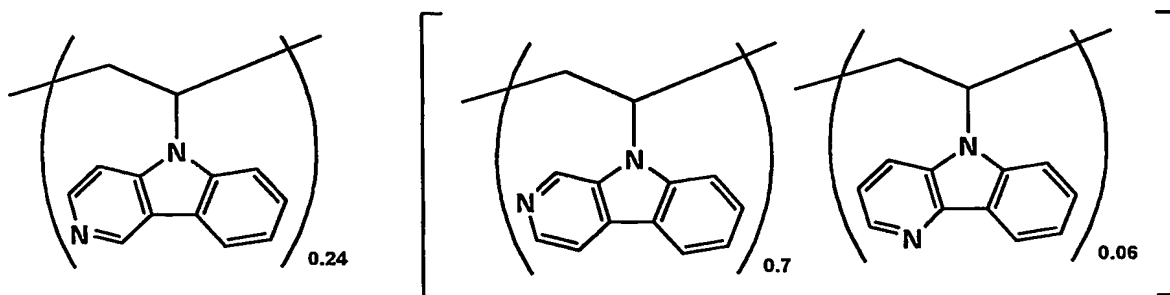


27

10

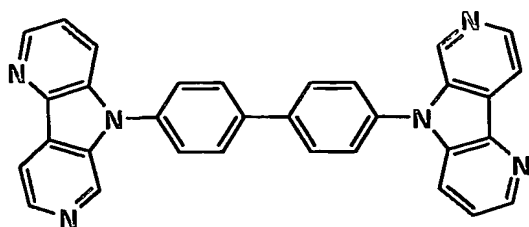


28

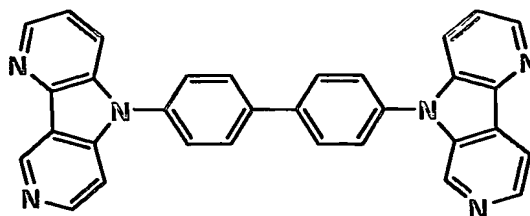


15

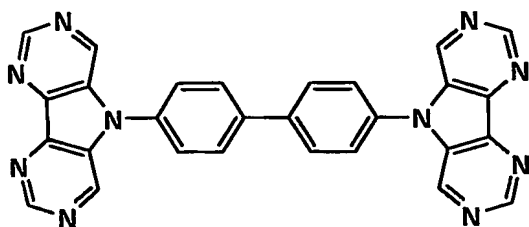
29



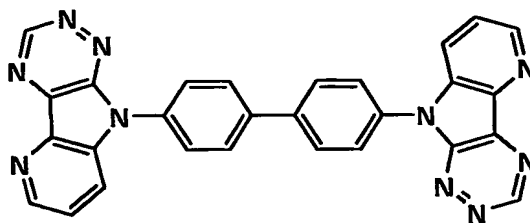
30



31

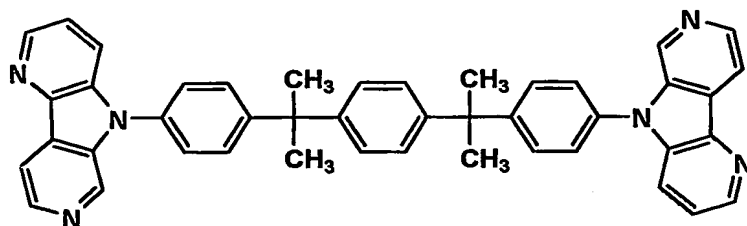


32



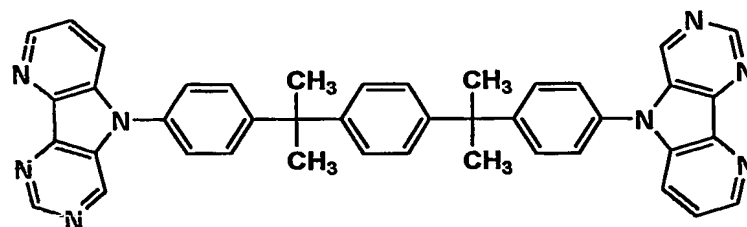
33

5



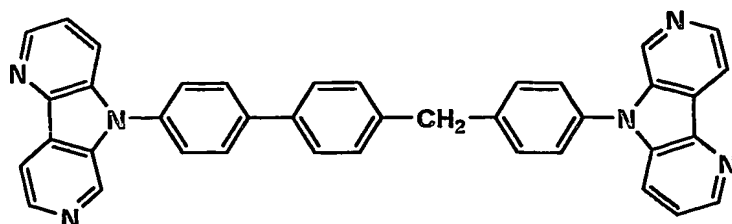
34

10



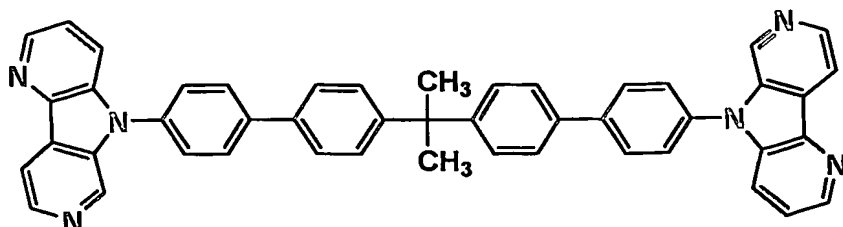
35

15



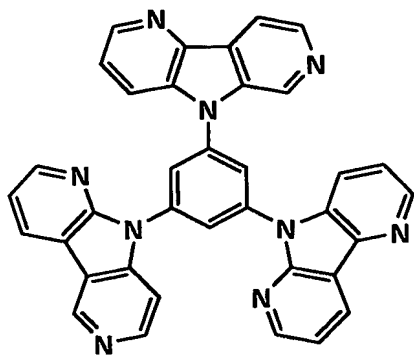
30

36



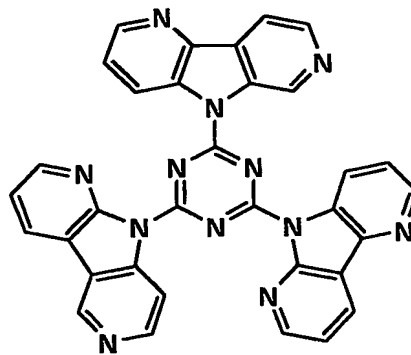
5

37

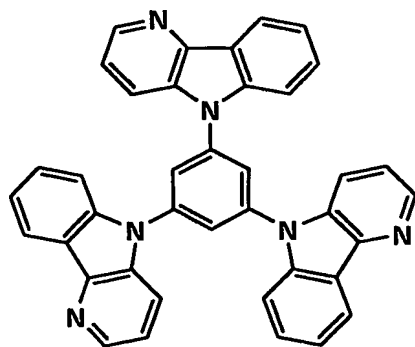


10

38



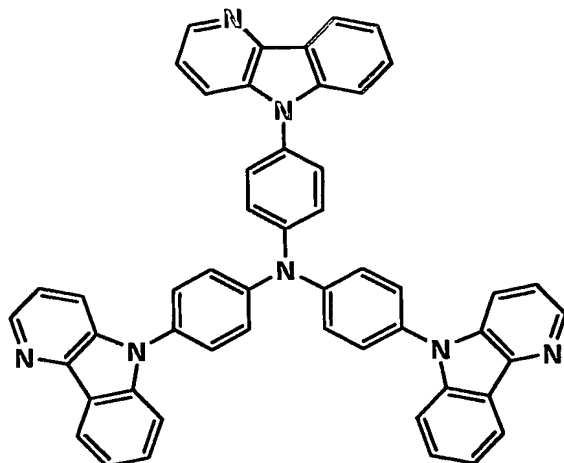
39



15

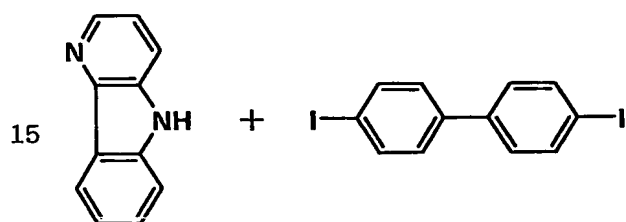
40

5

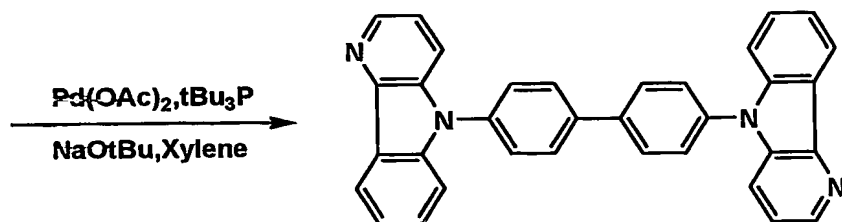


10 以下に、本発明の有機EL素子用材料の代表的な合成例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

《化合物7の合成》



20



化合物7

酢酸パラジウム 0.32 g、トリ-*t e r t*-ブチルホスフィン 1.17 g を無水トルエン 10 ml に溶解し、水素化ホウ素ナトリウム 50 mg を添加し、室温で 10 分間攪拌した後、 δ -カルボリン 5.00 g、4,4'-ジヨードビフェニル 5.87 g、ナトリウム-*t e r t*-ブトキシド 3.42 g を無水 5 キシレン 50 ml 中に分散し、窒素雰囲気下、還流温度にて 10 時間攪拌した。得られた反応混合物を放冷後クロロホルムと水を加えて有機層を分離し、有機層を、水、飽和食塩水で洗浄した後、減圧下に濃縮し、得られた残渣をテトラヒドロフランに溶解し、活性炭処理を施した後、再結晶して例示化合物 7 の無色結晶 5.0 g を得た。

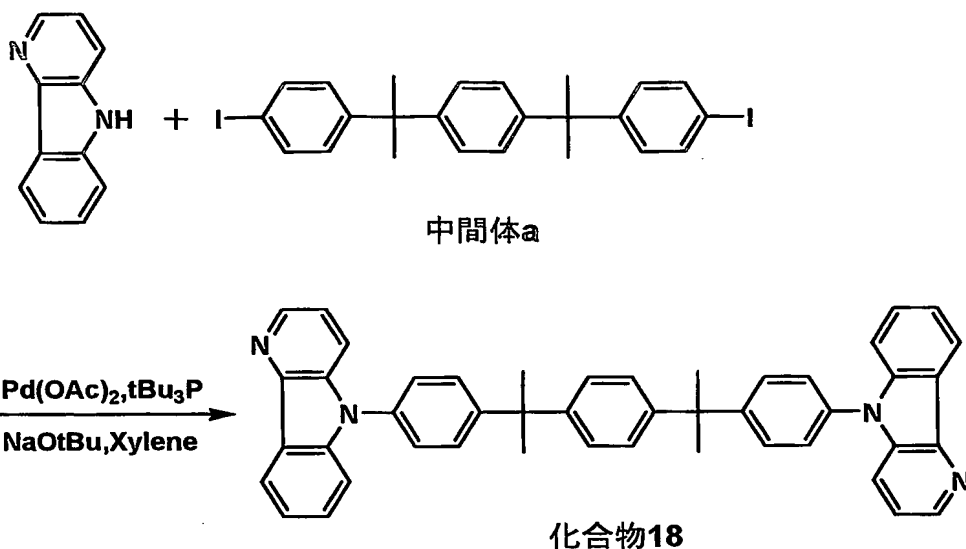
- 10 例示化合物 7 の構造は $^1\text{H-NMR}$ スペクトル及び質量分析スペクトルによって確認した。例示化合物 7 の物性データ、スペクトルデータを下記に示す。

MS (FAB) m/z : 487 (M^{+1})

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ / ppm 7.37 (dd, $J = 4.7 \text{ Hz}$, $J = 8.3 \text{ Hz}$, 2H)、7.4–7.5 (m, 2H)、7.5
15 –7.6 (m, 4H)、7.7–7.8 (m, 4H)、7.81 (dd, $J = 1.2 \text{ Hz}$, $J = 8.3 \text{ Hz}$, 2H)、7.9–8.0 (m, 4H)、8.48 (d, $J = 7.8 \text{ Hz}$, 2H)、8.65 (dd, $J = 1.2 \text{ Hz}$, $J = 4.6 \text{ Hz}$, 2H)

《例示化合物 18 の合成》

33



10

酢酸パラジウム0.16g、トリ-*t e r t*-ブチルホスフィン0.58g
 を無水トルエン10m lに溶解し、水素化ホウ素ナトリウム25mgを添加し、
 室温で10分間攪拌した後、 δ -カルボリン2.00g、中間体a3.20g、
 ナトリウム-*t e r t*-ブトキシド1.37gを無水キシレン50m l中に分
 15 散し、窒素雰囲気下、還流温度にて10時間攪拌した。放冷後クロロホルムと
 水を加えて有機層を分離し、有機層を、水、飽和食塩水で洗浄した後減圧下に
 濃縮し、得られた残渣を酢酸から再結晶して例示化合物18の無色結晶1.5
 gを得た。

例示化合物18の構造は、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル及び質量分析スペクトルに
 20 よって確認した。例示化合物18のスペクトルデータは以下の通りである。

MS (FAB) m/z : 647 (M^{+1})

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ / ppm 1.80 (s, 12H)、7.27 (s, 4H)、7.34 (dd, $J=4.9\text{ Hz}$, $J=8.3$

H z, 2 H)、7. 3 – 7. 4 (m, 2 H)、7. 4 – 7. 5 (m, 1 2 H)、7. 7 6 (d d, J = 1. 3 H z, J = 8. 3 H z、2 H)、8. 4 5 (d, J = 7. 8 H z, 2 H)、8. 6 3 (d d, J = 1. 3 H z, J = 4. 9 H z, 2 H)

尚、上記の合成例以外に、これらの有機EL素子用材料のピロール誘導体や
5 その類縁体は、J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1505 – 1510 (1999)、Pol. J. Chem., 54, 1585 (1980)、(Tetrahedron Lett. 41 (2000), 481 – 484) に記載される合成法を参照して合成することができる。

合成されたピロール誘導体やその類縁体と、芳香環、複素環、アルキル基な
10 どの、コア、連結基への導入は、ウルマンカップリング、Pd触媒を用いたカップリング、スズキカップリングなど公知の方法を用いることができる。

本発明の有機EL素子用材料は、分子量が450以上であることが必須要件であるが、分子量が600以上であることが好ましく、更に好ましくは分子量が800以上である。これにより、ガラス転移温度を上昇させ熱安定性が向上
15 し、より一層長寿命化をさせることができる。

《分子量測定》

本発明に係る前記一般式(1)で表され、且つ、分子量が450以上のピロール誘導体の分子量の測定については、分子量が1000未満の場合には、市販の質量分析測定装置により、分子量が測定されるが、1000以上の場合の
20 ピロール誘導体の分子量の測定は、THF(テトラヒドロフラン)をカラム溶媒として用いるGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)を用いて分子量測定を行う。

具体的には、測定試料を1mgに対してTHFを1ml加え、室温下にてマ

グネチックスターラーを用いて攪拌を行い、十分に溶解させる。ついで、ポアサイズ0.45 μm ~0.50 μm のメンブランフィルターで処理した後に、GPCへ注入する。GPCの測定条件は、40℃にてカラムを安定化させ、THFを毎分1 mlの流速で流し、1 mg/mlの濃度の試料を約100 μl 注入して測定する。カラムとしては、市販のポリスチレンゲルカラムを組み合わせ使用することが好ましい。例えば、昭和電工社製のShodex GPC KF-801、802、803、804、805、806、807の組合せや、東ソー社製のTSK gel G1000H、G2000H、G3000H、G4000H、G5000H、G6000H、G7000H、TSK guard columnの組合せなどをあげることができる。

検出器としては、屈折率検出器（IR検出器）、あるいはUV検出器が好ましく用いられる。試料の分子量測定では、試料の有する分子量分布を単分散のポリスチレン標準粒子を用いて作成した検量線を用いて算出する。検量線作成用のポリスチレンとしては10点程度用いることが好ましい。

15 尚、本発明で用いた具体的な測定条件は下記の通りである。

《GPC測定条件》

機種：HLC-8120（東ソー株式会社製）

測定カラム

TSK gel Super H4000（東ソー株式会社製）

20 TSK gel Super H3000（東ソー株式会社製）

TSK gel Super H2000（東ソー株式会社製）

カラム温度：40℃

検出器：RI

測定溶媒：テトラヒドロフラン

流速：0.6 ml / 分

試料濃度：0.25%、注入量：10 μ l

標準試料：分子量の各々異なる少なくとも8種類のポリオキシエチレングリ
5 コール（東ソー株式会社製；TSK STANDARD POLYETHYLENE OXIDE）を用いて検量線を作成した。

データ処理装置：SC-8020（東ソー株式会社製）

本発明の有機EL素子用材料は、後述する有機EL素子の構成層の構成成分として用いられるが、本発明の有機EL素子の構成層の中で、発光層または正
10 孔阻止層に含有されることが好ましく、好ましくは発光層であり、特に好ましくは、発光層のホスト化合物として用いられることが好ましい。但し、有機EL素子の種々の物性コントロールの観点から必要に応じて、本発明の有機EL素子用材料または、本発明の化合物は、有機EL素子のその他の構成層に用いてもよい。

15 本発明の化合物は有機EL素子用材料（バックライト、フラットパネルディスプレイ、照明光源、表示素子、電子写真用光源、記録光源、露光光源、読み取り光源、標識、看板、インテリア、光通信デバイスなど）等の用途に用いられるが、その他の用途としては、有機半導体レーザー用材料（記録光源、露光光源、読み取り光源光通信デバイス、電子写真用光源など）、電子写真用感光体材
20 料、有機TFE素子用材料（有機メモリ素子、有機演算素子、有機スイッチング素子）、有機波長変換素子用材料、光電変換素子用材料（太陽電池、光センサーなど）などの広い分野に利用可能である。

次に、本発明の有機EL素子の構成層について詳細に説明する。

本発明において、有機EL素子の層構成の好ましい具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されない。

(i) 陽極／発光層／電子輸送層／陰極

(ii) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極

5 (iii) 陽極／正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／陰極

(iv) 陽極／正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／陰極バッファ層／陰極

(v) 陽極／陽極バッファ層／正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／陰極バッファ層／陰極

10 《陽極》

有機EL素子における陽極としては、仕事関数の大きい(4 e V 以上) 金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としてはAu等の金属、CuI、インジウムチンオキシド(ITO)、 SnO_2 、 ZnO 等の導電性透明材料が挙げ
15 られる。また、 $\text{In}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ (IDIXO) 等非晶質で透明導電膜を作製可能な材料を用いてもよい。陽極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により、薄膜を形成させ、フォトリソグラフィー法で所望の形状のパターンを形成してもよく、あるいはパターン精度をあまり必要としない場合は(100 μm 以上程度)、上記電極物質の蒸着やスパッタリング時に所望の形
20 状のマスクを介してパターンを形成してもよい。この陽極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また、陽極としてのシート抵抗は数百 Ω/\square 以下が好ましい。さらに膜厚は材料にもよるが、通常10 nm～1000 nm、好ましくは10 nm～200 nmの範囲で選ばれ

る。

《陰極》

一方、陰極としては、仕事関数の小さい（ 4 eV 以下）金属（電子注入性金属と称する）、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム／銅混合物、マグネシウム／銀混合物、マグネシウム／アルミニウム混合物、マグネシウム／インジウム混合物、アルミニウム／酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）混合物、インジウム、リチウム／アルミニウム混合物、希土類金属等が挙げられる。これらの中で、電子注入性及び酸化等に対する耐久性の点から、電子注入性金属とこれより仕事関数の値が大きく安定な金属である第二金属との混合物、例えばマグネシウム／銀混合物、マグネシウム／アルミニウム混合物、マグネシウム／インジウム混合物、アルミニウム／酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）混合物、リチウム／アルミニウム混合物、アルミニウム等が好適である。陰極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、陰極としてのシート抵抗は数百 Ω/\square 以下が好ましく、膜厚は通常 $10\text{ nm}\sim 5\text{ }\mu\text{ m}$ 、好ましくは $50\sim 200\text{ nm}$ の範囲で選ばれる。なお、発光した光を透過させるため、有機EL素子の陽極または陰極のいずれか一方が、透明または半透明であれば発光輝度が向上し好都合である。

また、陰極に上記金属を $1\sim 20\text{ nm}$ の膜厚で作製した後に、陽極の説明で挙げた導電性透明材料をその上に作製することで、透明または半透明の陰極を作製することができ、これを応用することで陽極と陰極の両方が透過性を有す

る素子を作製することができる。

次に、本発明の有機EL素子の構成層として用いられる、注入層、阻止層、電子輸送層等について説明する。

《注入層》：電子注入層、正孔注入層

- 5 注入層は必要に応じて設け、電子注入層と正孔注入層があり、上記のごとく陽極と発光層または正孔輸送層の間、及び、陰極と発光層または電子輸送層との間に存在させてもよい。

注入層とは、駆動電圧低下や発光輝度向上のために電極と有機層間に設けられる層のことで、「有機EL素子とその工業化最前線（1998年11月30日
10 エヌ・ティー・エス社発行）」の第2編第2章「電極材料」（123～166頁）に詳細に記載されており、正孔注入層（陽極バッファ層）と電子注入層（陰極バッファ層）とがある。

陽極バッファ層（正孔注入層）は、特開平9-45479号公報、同9-260062号公報、同8-288069号公報等にもその詳細が記載されて
15 おり、具体例として、銅フタロシアニンに代表されるフタロシアニンバッファ層、酸化バナジウムに代表される酸化物バッファ層、アモルファスカーボンバッファ層、ポリアニリン（エメラルディン）やポリチオフェン等の導電性高分子を用いた高分子バッファ層等が挙げられる。

陰極バッファ層（電子注入層）は、特開平6-325871号公報、同9
20 -17574号公報、同10-74586号公報等にもその詳細が記載されており、具体的にはストロンチウムやアルミニウム等に代表される金属バッファ層、フッ化リチウムに代表されるアルカリ金属化合物バッファ層、フッ化マグネシウムに代表されるアルカリ土類金属化合物バッファ層、酸化アルミ

ニウムに代表される酸化物バッファ層等が挙げられる。上記バッファ層(注入層)はごく薄い膜であることが望ましく、素材にもよるが、その膜厚は0.1 nm~5 μmの範囲が好ましい。

《阻止層》: 正孔阻止層、電子阻止層

5 阻止層は、上記のごとく、有機化合物薄膜の基本構成層の他に必要に応じて設けられるものである。例えば特開平11-204258号公報、同11-204359号公報、及び「有機EL素子とその工業化最前線(1998年11月30日エヌ・ティー・エス社発行)」の237頁等に記載されている正孔阻止(ホールブロック)層がある。

10 正孔阻止層とは広い意味では電子輸送層であり、電子を輸送する機能を有しつつ正孔を輸送する能力が著しく小さい正孔阻止材料からなり、電子を輸送しつつ正孔を阻止することで電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。

本発明の有機EL素子の正孔阻止層は、発光層に隣接して設けられている。

15 本発明では、正孔阻止層の正孔阻止材料として前述した本発明の有機EL素子用材料を含有させることが好ましい。これにより、より一層発光効率の高い有機EL素子とすることができる。さらに、より一層長寿命化させることができる。

一方、電子阻止層とは広い意味では正孔輸送層であり、正孔を輸送する機能を有しつつ電子を輸送する能力が著しく小さい材料からなり、正孔を輸送しつつ電子を阻止することで電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。

《発光層》

本発明に係る発光層は、電極または電子輸送層、正孔輸送層から注入されて

くる電子及び正孔が再結合して発光する層であり、発光する部分は発光層の層内であっても発光層と隣接層との界面であってもよい。

（ホスト化合物）

本発明の有機EL素子の発光層には、以下に示す、ホスト化合物とリン光性化合物（リン光発光性化合物ともいう）が含有されることが好ましく、本発明においては、ホスト化合物として前述した本発明の有機EL素子用材料または、本発明の化合物を用いることが好ましい。これにより、より一層発光効率を高くすることができる。また、ホスト化合物として、上記の本発明の有機EL素子用材料や本発明の化合物以外の化合物を含有してもよい。

10 ここで、本発明においてホスト化合物とは、発光層に含有される化合物のうちで室温（25℃）においてリン光発光のリン光量子収率が、0.01未満の化合物と定義される。

さらに、公知のホスト化合物を複数種併用して用いてもよい。ホスト化合物を複数種もちいることで、電荷の移動を調整することが可能であり、有機EL素子を高効率化することができる。また、リン光性化合物を複数種用いることで、異なる発光を混ぜることが可能となり、これにより任意の発光色を得ることができる。リン光性化合物の種類、ドーピング量を調整することで白色発光が可能であり、照明、バックライトへの応用もできる。

これらの公知のホスト化合物としては、正孔輸送能、電子輸送能を有しつつ、かつ、発光の長波長化を防ぎ、なおかつ高T_g（ガラス転移温度）である化合物が好ましい。

公知のホスト化合物の具体例としては、以下の文献に記載されている化合物が挙げられる。

特開2001-257076号公報、同2002-308855号公報、同
2001-313179号公報、同2002-319491号公報、同200
1-357977号公報、同2002-334786号公報、同2002-8
860号公報、同2002-334787号公報、同2002-15871号
5 公報、同2002-334788号公報、同2002-43056号公報、同
2002-334789号公報、同2002-75645号公報、同2002
-338579号公報、同2002-105445号公報、同2002-34
3568号公報、同2002-141173号公報、同2002-35295
7号公報、同2002-203683号公報、同2002-363227号公
10 報、同2002-231453号公報、同2003-3165号公報、同20
02-234888号公報、同2003-27048号公報、同2002-2
55934号公報、同2002-260861号公報、同2002-2801
83号公報、同2002-299060号公報、同2002-302516号
公報、同2002-305083号公報、同2002-305084号公報、
15 同2002-308837号公報等。

また、発光層は、ホスト化合物としてさらに蛍光極大波長を有するホスト化
合物を含有していてもよい。この場合、他のホスト化合物とリン光性化合物か
ら蛍光性化合物へのエネルギー移動で、有機EL素子としての電界発光は蛍光
極大波長を有する他のホスト化合物からの発光も得られる。蛍光極大波長を有
20 するホスト化合物として好ましいのは、溶液状態で蛍光量子収率が高いもので
ある。ここで、蛍光量子収率は10%以上、特に30%以上が好ましい。具体
的な蛍光極大波長を有するホスト化合物としては、クマリン系色素、ピラン系
色素、シアニン系色素、クロコニウム系色素、スクアリウム系色素、オキソペ

ンツアントラセン系色素、フルオレセイン系色素、ローダミン系色素、ピリリウム系色素、ペリレン系色素、スチルベン系色素、ポリチオフェン系色素等が挙げられる。蛍光量子収率は、前記第4版実験化学講座7の分光IIの362頁（1992年版、丸善）に記載の方法により測定することができる。

5 （リン光性化合物（リン光発光性化合物））

発光層に使用される材料（以下、発光材料という）としては、上記のホスト化合物を含有すると同時に、リン光性化合物を含有することが好ましい。これにより、より発光効率の高い有機EL素子とすることができる。

本発明に係るリン光性化合物は、励起三重項からの発光が観測される化合物
10 であり、室温（25℃）にてリン光発光する化合物であり、リン光量子収率が、25℃において0.01以上の化合物である。リン光量子収率は好ましくは0.1以上である。

上記リン光量子収率は、第4版実験化学講座7の分光IIの398頁（1992年版、丸善）に記載の方法により測定できる。溶液中でのリン光量子収率は
15 種々の溶媒を用いて測定できるが、本発明に用いられるリン光性化合物は、任意の溶媒の何れかにおいて上記リン光量子収率が達成されればよい。

リン光性化合物の発光は、原理としては2種挙げられ、一つはキャリアが輸送されるホスト化合物上でキャリアの再結合が起こってホスト化合物の励起状態が生成し、このエネルギーをリン光性化合物に移動させることでリン光性化
20 合物からの発光を得るというエネルギー移動型、もう一つはリン光性化合物がキャリアトラップとなり、リン光性化合物上でキャリアの再結合が起こりリン光性化合物からの発光が得られるというキャリアトラップ型であるが、いずれの場合においても、リン光性化合物の励起状態のエネルギーはホスト化合物の

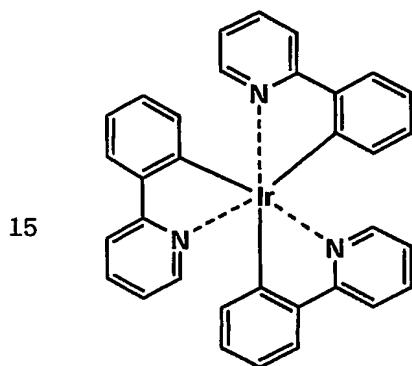
励起状態のエネルギーよりも低いことが条件である。

リン光性化合物は、有機EL素子の発光層に使用される公知のものの中から適宜選択して用いることができる。

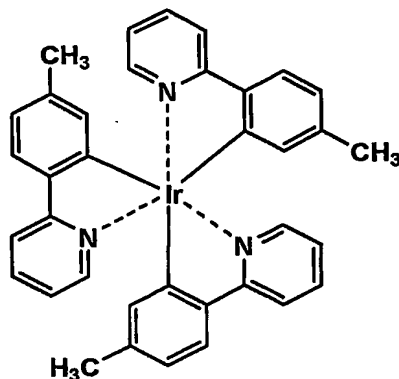
本発明で用いられるリン光性化合物としては、好ましくは元素の周期表で85族～10族の金属を含有する錯体系化合物であり、更に好ましくは、イリジウム化合物、オスmium化合物、または白金化合物（白金錯体系化合物）、希土類錯体であり、中でも最も好ましいのはイリジウム化合物である。

以下に、本発明で用いられるリン光性化合物の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。これらの化合物は、例えば、*Inorg. Chem.*, 1040巻、1704～1711に記載の方法等により合成できる。

Ir-1

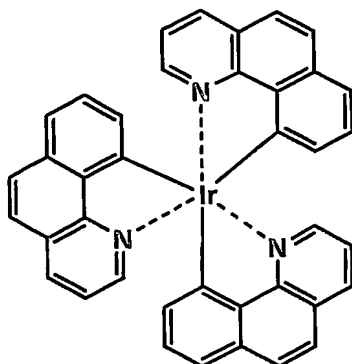


Ir-2

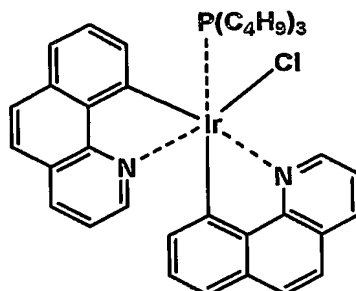


Ir-3

5

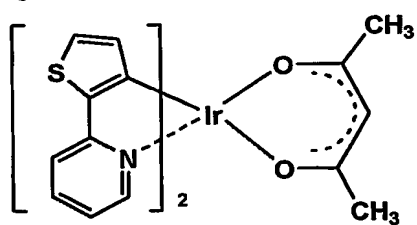


Ir-4

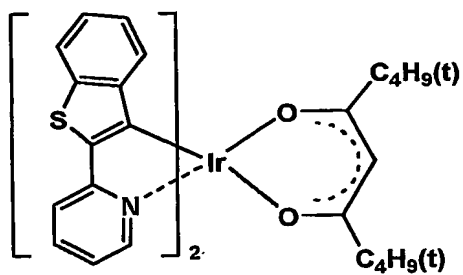


Ir-5

10

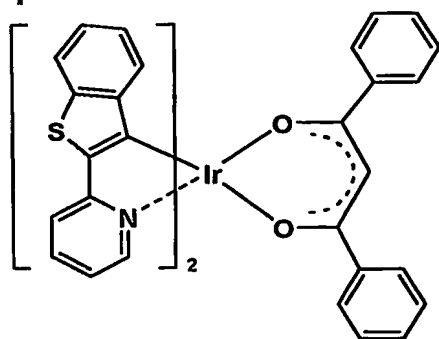


Ir-6

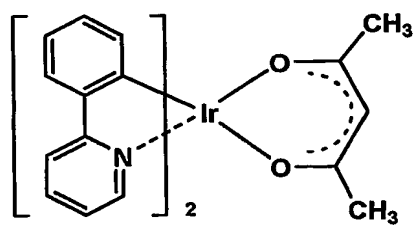


Ir-7

15

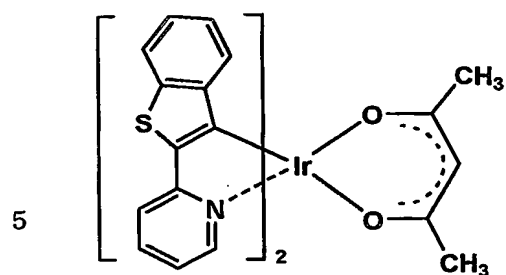


Ir-8

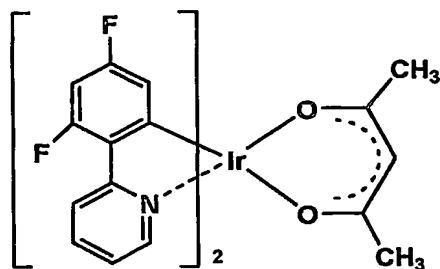


20

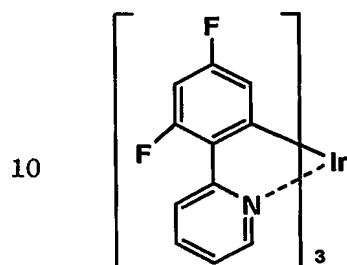
Ir-9



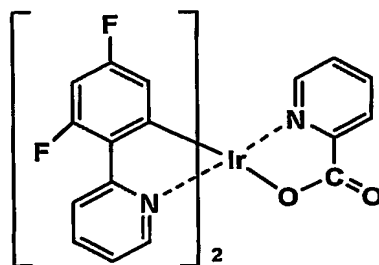
Ir-10



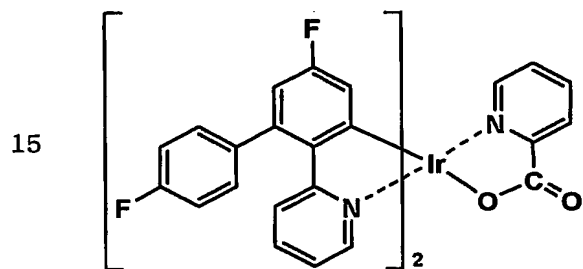
Ir-11



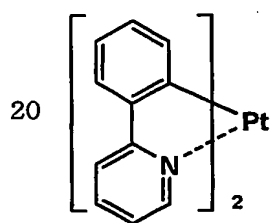
Ir-12



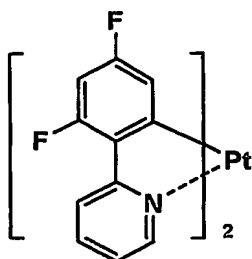
Ir-13



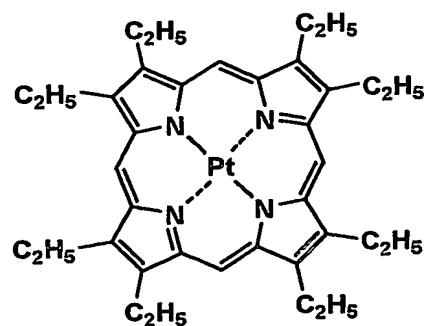
Pt-1



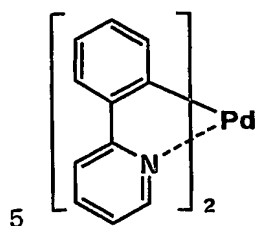
Pt-2



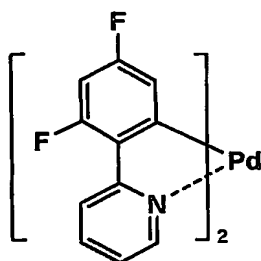
Pt-3



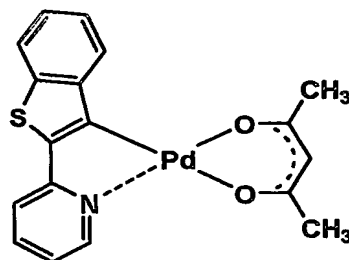
Pd-1



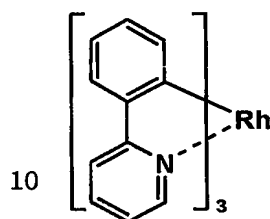
Pd-2



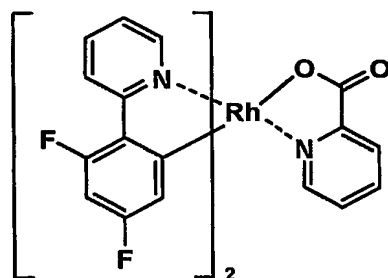
Pd-3



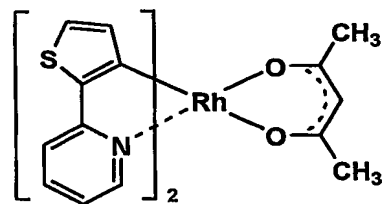
Rh-1



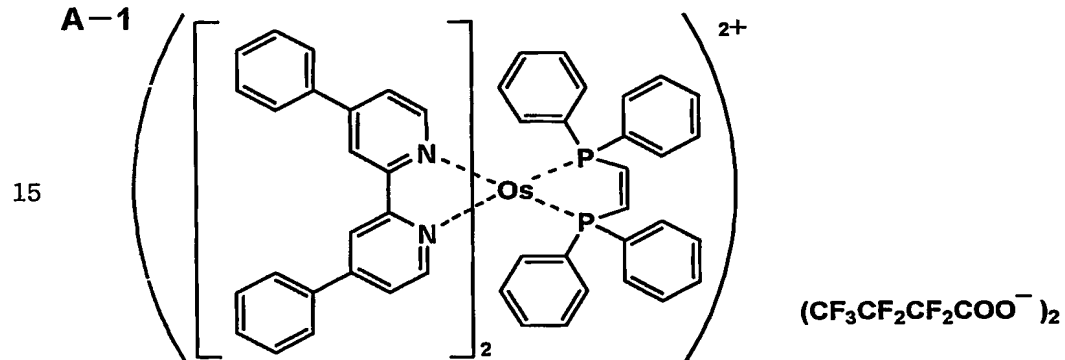
Rh-2



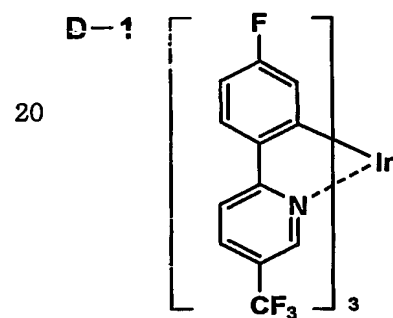
Rh-3



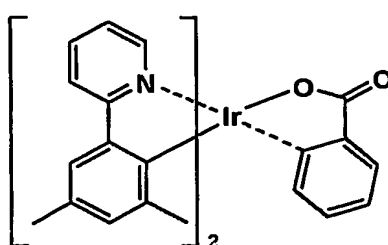
A-1

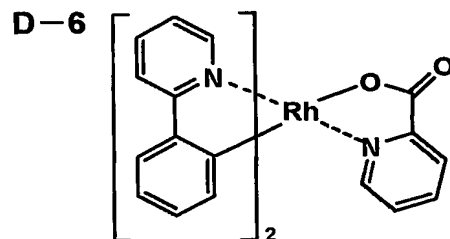
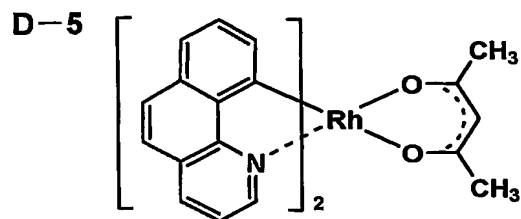
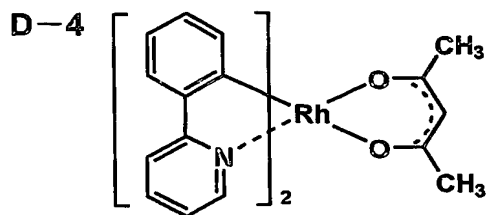
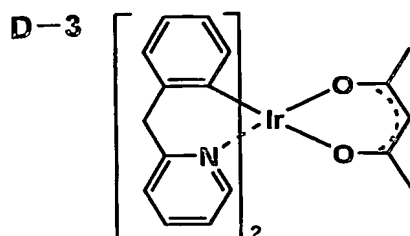


D-1



D-2





10

本発明においては、リン光性化合物のリン光発光極大波長としては特に制限されるものではなく、原理的には、中心金属、配位子、配位子の置換基等を選択することで得られる発光波長を変化させることができるが、リン光性化合物のリン光発光波長が380～480 nmにリン光発光の極大波長を有すること
15 が好ましい。このような青色リン光発光の有機EL素子や、白色リン光発光の有機EL素子で、より一層発光効率を高めることができる。

本発明の有機EL素子や本発明の化合物の発光する色は、「新編色彩科学ハンドブック」(日本色彩学会編、東京大学出版会、1985)の108頁の図4、16において、分光放射輝度計CS-1000(ミノルタ製)で測定した結果
20 をCIE色度座標に当てはめたときの色で決定される。

発光層は、上記化合物を、例えば真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法、インクジェット法等の公知の薄膜化法により製膜して形成することができる。発光層としての膜厚は特に制限はないが、通常は5 nm～5 μm、好

ましくは5 nm～200 nmの範囲で選ばれる。この発光層は、これらのリン光性化合物やホスト化合物が1種または2種以上からなる一層構造であってもよいし、あるいは、同一組成または異種組成の複数層からなる積層構造であってもよい。

5 《正孔輸送層》

正孔輸送層とは正孔を輸送する機能を有する正孔輸送材料からなり、広い意味で正孔注入層、電子阻止層も正孔輸送層に含まれる。正孔輸送層は単層または複数層設けることができる。

正孔輸送材料としては、正孔の注入または輸送、電子の障壁性のいずれかを
10 有するものであり、有機物、無機物のいずれであってもよい。例えばトリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体及びピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、
15 スチルベン誘導体、シラザン誘導体、アニリン系共重合体、また、導電性高分子オリゴマー、特にチオフェンオリゴマー等が挙げられる。

正孔輸送材料としては、上記のものを使用することができるが、ポルフィリン化合物、芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物、特に芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。

20 芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物の代表例としては、N, N, N', N' -テトラフェニル-4, 4' -ジアミノフェニル; N, N' -ジフェニル-N, N' -ビス(3-メチルフェニル)-[1, 1' -ビフェニル]-4, 4' -ジアミン(TPD); 2, 2-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミ

ノフェニル)プロパン; 1, 1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン; N, N, N', N'-テトラ-*p*-トリル-4, 4'-ジアミノビフェニル; 1, 1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)-4-フェニルシクロヘキサン; ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン; 5 ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)フェニルメタン; N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(4-メトキシフェニル)-4, 4'-ジアミノビフェニル; N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル; 4, 4'-ビス(ジフェニルアミノ)クオードリフェニル; N, N, N-トリ(*p*-トリル)アミン; 4-(ジ-*p*-トリルアミノ)-4'-[4-(ジ-*p*-トリルアミノ)スチリル]スチルベン; 10 N, N-ジフェニルアミノ-(2-ジフェニルビニル)ベンゼン; 3-メトキシ-4'-N, N-ジフェニルアミノスチルベンゼン; N-フェニルカルバゾール、さらには、米国特許第5, 061, 569号明細書に記載されている2個の縮合芳香族環を分子内に有するもの、例えば4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル(NPD)、特開平4-308688号公報に記載されているトリフェニルアミンユニットが3つスターバースト型に連結された4, 4', 4''-トリス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ]トリフェニルアミン(MTDATA)等が挙げられる。

さらに、これらの材料を高分子鎖に導入した、またはこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。また、*p*型-Si, *p*型-SiC等の無機化合物も正孔注入材料、正孔輸送材料として使用することができる。

正孔輸送層は、上記正孔輸送材料を、例えば真空蒸着法、スピコート法、

キャスト法、インクジェット法を含む印刷法、LB法等の公知の方法により、薄膜化することにより形成することができる。正孔輸送層の膜厚については特に制限はないが、通常は5 nm～5 μm程度、好ましくは5～200 nmである。この正孔輸送層は、上記材料の1種または2種以上からなる一層構造である5 ってもよい。

《電子輸送層》

電子輸送層とは電子を輸送する機能を有する材料からなり、広い意味で電子注入層、正孔阻止層も電子輸送層に含まれる。電子輸送層は単層または複数層設けることができる。

- 10 従来、単層の電子輸送層、及び複数層とする場合は発光層に対して陰極側に隣接する電子輸送層に用いられる電子輸送材料（正孔阻止材料を兼ねる）としては、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有していればよく、その材料としては従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができ、例えば、ニトロ置換フルオレン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チ
15 オピランジオキシド誘導体、カルボジイミド、フレオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタン及びアントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体等が挙げられる。さらに、上記オキサジアゾール誘導体において、オキサジアゾール環の酸素原子を硫黄原子に置換したチアジアゾール誘導体、電子吸引基として知られているキノキサリン環を有するキノキサリン誘導体も、電子輸送材料と
20 して用いることができる。

さらにこれらの材料を高分子鎖に導入した、またはこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。

また、8-キノリノール誘導体の金属錯体、例えばトリス（8-キノリノー

ル) アルミニウム (A l q)、 トリス (5, 7-ジクロロ-8-キノリノール) アルミニウム、 トリス (5, 7-ジプロモ-8-キノリノール) アルミニウム、 トリス (2-メチル-8-キノリノール) アルミニウム、 トリス (5-メチル-8-キノリノール) アルミニウム、 ビス (8-キノリノール) 亜鉛 (Z n q) 5 等、 及びこれらの金属錯体の中心金属が I n、 M g、 C u、 C a、 S n、 G a または P b に置き替わった金属錯体も、 電子輸送材料として用いることができる。 その他、 メタルフリー若しくはメタルフタロシアニン、 またはそれらの末端がアルキル基やスルホン酸基等で置換されているものも、 電子輸送材料として好ましく用いることができる。 また、 発光層の材料として例示したジスチリ 10 ルピラジン誘導体も、 電子輸送材料として用いることができるし、 正孔注入層、 正孔輸送層と同様に、 n 型-S i、 n 型-S i C 等の無機半導体も電子輸送材料として用いることができる。

電子輸送層は、 上記電子輸送材料を、 例えば真空蒸着法、 スピンコート法、 キャスト法、 インクジェット法を含む印刷法、 L B 法等の公知の方法により、 15 薄膜化することにより形成することができる。 電子輸送層の膜厚については特に制限はないが、 通常は 5 n m ~ 5 μ m 程度、 好ましくは 5 ~ 2 0 0 n m である。 電子輸送層は、 上記材料の 1 種または 2 種以上からなる一層構造であってもよい。

《基体 (基板、 基材、 支持体等ともいう)》

20 本発明の有機 E L 素子は基体上に形成されているのが好ましい。

本発明の有機 E L 素子に係る基体としては、 ガラス、 プラスチック等の種類には特に限定はなく、 また、 透明のものであれば特に制限はないが、 好ましく用いられる基板としては例えばガラス、 石英、 光透過性樹脂フィルムを挙げる

ことができる。特に好ましい基体は、有機EL素子にフレキシブル性を与えることが可能な樹脂フィルムである。

樹脂フィルムとしては、例えばポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、ポリイミド、ポリカーボネート（PC）、セルローストリアセテート（TAC）、セルロースアセテートプロピオネート（CAP）等からなるフィルム等が挙げられる。樹脂フィルムの表面には、無機物、有機物の被膜または、その両者のハイブリッド被膜が形成されていてもよい。

- 10 本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の発光の室温における外部取り出し効率は1%以上であることが好ましく、より好ましくは5%以上である。ここに、外部取り出し量子効率（%）＝有機EL素子外部に発光した光子数／有機EL素子に流した電子数×100である。

また、カラーフィルター等の色相改良フィルター等を併用しても、有機EL素子からの発光色を蛍光体を用いて多色へ変換する色変換フィルターを併用し
15 てもよい。色変換フィルターを用いる場合においては、有機EL素子の発光の λ_{max} は480nm以下が好ましい。

《有機EL素子の作製方法》

本発明の有機EL素子の作製方法の一例として、陽極／正孔注入層／正孔輸
20 送層／発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極からなる有機EL素子の作製法について説明する。

まず適当な基体上に、所望の電極物質、例えば陽極用物質からなる薄膜を、1μm以下、好ましくは10～200nmの膜厚になるように、蒸着やスパッ

タリング等の方法により形成させ、陽極を作製する。次に、この上に有機EL素子材料である正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層、正孔阻止層の有機化合物薄膜を形成させる。

この有機化合物薄膜の薄膜化の方法としては、前記の如く蒸着法、ウェット
5 プロセス（スピンコート法、キャスト法、インクジェット法、印刷法）等があるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが生成しにくい等の点から、真空蒸着法、スピンコート法、インクジェット法、印刷法が特に好ましい。さらに層ごとに異なる製膜法を適用してもよい。製膜に蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は、使用する化合物の種類等により異なるが、一般にボート加熱
10 温度50～450℃、真空度 10^{-6} ～ 10^{-2} Pa、蒸着速度0.01～50nm／秒、基板温度-50～300℃、膜厚0.1nm～5μm、好ましくは5～200nmの範囲で適宜選ぶことが望ましい。

これらの層を形成後、その上に陰極用物質からなる薄膜を、1μm以下好ましくは50～200nmの範囲の膜厚になるように、例えば蒸着やスパッタリ
15 ング等の方法により形成させ、陰極を設けることにより、所望の有機EL素子が得られる。この有機EL素子の作製は、一回の真空引きで一貫して正孔注入層から陰極まで作製するのが好ましいが、途中で取り出して異なる製膜法を施してもかまわない。その際、作業を乾燥不活性ガス雰囲気下で行う等の配慮が必要となる。

20 本発明の多色の表示装置は、発光層形成時のみシャドーマスクを設け、他層は共通であるのでシャドーマスク等のパターンニングは不要であり、一面に蒸着法、キャスト法、スピンコート法、インクジェット法、印刷法等で膜を形成できる。

発光層のみパターンニングを行う場合、その方法に限定はないが、好ましくは蒸着法、インクジェット法、印刷法である。蒸着法を用いる場合にはシヤドーマスクを用いたパターンニングが好ましい。

また作製順序を逆にして、陰極、電子注入層、電子輸送層、発光層、正孔輸送層、正孔注入層、陽極の順に作製することも可能である。このようにして得られた多色の表示装置に、直流電圧を印加する場合には、陽極を＋、陰極を－の極性として電圧2～40V程度を印加すると、発光が観測できる。また交流電圧を印加してもよい。なお、印加する交流の波形は任意でよい。

本発明の表示装置は、表示デバイス、ディスプレイ、各種発光光源として用いることができる。表示デバイス、ディスプレイにおいて、青、赤、緑発光の3種の有機EL素子を用いることにより、フルカラーの表示が可能となる。

表示デバイス、ディスプレイとしてはテレビ、パソコン、モバイル機器、AV機器、文字放送表示、自動車内の情報表示等が挙げられる。特に静止画像や動画像を再生する表示装置として使用してもよく、動画再生用の表示装置として使用する場合の駆動方式は単純マトリックス（パッシブマトリックス）方式でもアクティブマトリックス方式でもどちらでもよい。

本発明の照明装置は、家庭用照明、車内照明、時計や液晶用のバックライト、看板広告、信号機、光記憶媒体の光源、電子写真複写機の光源、光通信処理機の光源、光センサの光源等が挙げられるがこれに限定するものではない。

また、本発明に係る有機EL素子に共振器構造を持たせた有機EL素子として用いてもよい。

このような共振器構造を有した有機EL素子の使用目的としては、光記憶媒体の光源、電子写真複写機の光源、光通信処理機の光源、光センサの光源等が

挙げられるが、これらに限定されない。また、レーザ発振をさせることにより、上記用途に使用してもよい。

《表示装置》

本発明の有機EL素子は、照明用や露光光源のような1種のランプとして使用してもよいし、画像を投影するタイプのプロジェクション装置や、静止画像や動画像を直接視認するタイプの表示装置（ディスプレイ）として使用してもよい。動画再生用の表示装置として使用する場合は単純マトリクス（パッシブマトリクス）方式でもアクティブマトリクス方式でもどちらでもよい。または、異なる発光色を有する本発明の有機EL素子を3種以上使用することにより、フルカラー表示装置を作製することが可能である。または、一色の発光色、例えば白色発光をカラーフィルターを用いてBGRにし、フルカラー化することも可能である。さらに、有機ELの発光色を色変換フィルターを用いて他色に変換しフルカラー化することも可能であるが、その場合、有機EL発光の λ_{max} は480nm以下であることが好ましい。

15 本発明の有機EL素子から構成される表示装置の一例を図面に基づいて以下に説明する。

第1図は、有機EL素子から構成される表示装置の一例を示した模式図である。有機EL素子の発光により画像情報の表示を行う、例えば、携帯電話等のディスプレイの模式図である。

20 ディスプレイ1は、複数の画素を有する表示部A、画像情報に基づいて表示部Aの画像走査を行う制御部B等からなる。

制御部Bは、表示部Aと電氣的に接続され、複数の画素それぞれに外部からの画像情報に基づいて走査信号と画像データ信号を送り、走査信号により走査

線毎の画素が画像データ信号に応じて順次発光して画像走査を行って画像情報を表示部 A に表示する。

第 2 図は、表示部 A の模式図である。

表示部 A は基板上に、複数の走査線 5 及びデータ線 6 を含む配線部と、複数の画素 3 等とを有する。表示部 A の主要な部材の説明を以下に行う。第 2 図においては、画素 3 の発光した光が、白矢印方向（下方向）へ取り出される場合を示している。

配線部の走査線 5 及び複数のデータ線 6 は、それぞれ導電材料からなり、走査線 5 とデータ線 6 は格子状に直交して、直交する位置で画素 3 に接続している（詳細は図示せず）。

画素 3 は、走査線 5 から走査信号が印加されると、データ線 6 から画像データ信号を受け取り、受け取った画像データに応じて発光する。発光の色が赤領域の画素、緑領域の画素、青領域の画素を、適宜、同一基板上に並置することによって、フルカラー表示が可能となる。

次に、画素の発光プロセスを説明する。

第 3 図は、画素の模式図である。

画素は、有機 EL 素子 10、スイッチングトランジスタ 11、駆動トランジスタ 12、コンデンサ 13 等を備えている。複数の画素に有機 EL 素子 10 として、赤色、緑色、青色発光の有機 EL 素子を用い、これらを同一基板上に並置することでフルカラー表示を行うことができる。

第 3 図において、制御部 B からデータ線 6 を介してスイッチングトランジスタ 11 のドレインに画像データ信号が印加される。そして、制御部 B から走査線 5 を介してスイッチングトランジスタ 11 のゲートに走査信号が印加される

と、スイッチングトランジスタ 11 の駆動がオンし、ドレインに印加された画像データ信号がコンデンサ 13 と駆動トランジスタ 12 のゲートに伝達される。

5 画像データ信号の伝達により、コンデンサ 13 が画像データ信号の電位に応じて充電されるとともに、駆動トランジスタ 12 の駆動がオンする。駆動トランジスタ 12 は、ドレインが電源ライン 7 に接続され、ソースが有機 EL 素子 10 の電極に接続されており、ゲートに印加された画像データ信号の電位に応じて電源ライン 7 から有機 EL 素子 10 に電流が供給される。

10 制御部 B の順次走査により走査信号が次の走査線 5 に移ると、スイッチングトランジスタ 11 の駆動がオフする。しかし、スイッチングトランジスタ 11 の駆動がオフしてもコンデンサ 13 は充電された画像データ信号の電位を保持するので、駆動トランジスタ 12 の駆動はオン状態が保たれて、次の走査信号の印加が行われるまで有機 EL 素子 10 の発光が継続する。順次走査により次に走査信号が印加されたとき、走査信号に同期した次の画像データ信号の電位 15 に応じて駆動トランジスタ 12 が駆動して有機 EL 素子 10 が発光する。

すなわち、有機 EL 素子 10 の発光は、複数の画素それぞれの有機 EL 素子 10 に対して、アクティブ素子であるスイッチングトランジスタ 11 と駆動トランジスタ 12 を設けて、複数の画素 3 それぞれの有機 EL 素子 10 の発光を行っている。このような発光方法をアクティブマトリクス方式と呼んでいる。

20 ここで、有機 EL 素子 10 の発光は、複数の階調電位を持つ多値の画像データ信号による複数の階調の発光でもよいし、2 値の画像データ信号による所定の発光量のオン、オフでもよい。

また、コンデンサ 13 の電位の保持は、次の走査信号の印加まで継続して保

持してもよいし、次の走査信号が印加される直前に放電させてもよい。

本発明においては、上述したアクティブマトリクス方式に限らず、走査信号が走査されたときのみデータ信号に応じて有機EL素子を発光させるパッシブマトリクス方式の発光駆動でもよい。

- 5 第4図は、パッシブマトリクス方式による表示装置の模式図である。第4図において、複数の走査線5と複数の画像データ線6が画素3を挟んで対向して格子状に設けられている。

順次走査により走査線5の走査信号が印加されたとき、印加された走査線5に接続している画素3が画像データ信号に応じて発光する。パッシブマトリク

- 10 ス方式では画素3にアクティブ素子がなく、製造コストの低減が計れる。

本発明に係わる有機EL材料は、また、照明装置として、実質白色の発光を生じる有機EL素子に適用できる。複数の発光材料により複数の発光色を同時に発光させて混色により白色発光を得る。複数の発光色の組み合わせとしては、青色、緑色、青色の3原色の3つの発光極大波長を含有させたものでも良いし、
15 青色と黄色、青緑と橙色等の補色の関係を利用した2つの発光極大波長を含有したものでも良い。

また、複数の発光色を得るための発光材料の組み合わせは、複数のリン光または蛍光を発光する材料（発光ドーパント）を、複数組み合わせたもの、蛍光またはリン光を発光する発光材料と、該発光材料からの光を励起光として発光
20 する色素材料とを組み合わせたもののいずれでも良いが、本発明に係わる白色有機エレクトロルミネッセンス素子においては、発光ドーパントを複数組み合わせる方式が好ましい。

複数の発光色を得るための有機エレクトロルミネッセンス素子の層構成とし

ては、複数の発光ドーパントを、一つの発光層中に複数存在させる方法、複数の発光層を有し、各発光層中に発光波長の異なるドーパントをそれぞれ存在させる方法、異なる波長に発光する微小画素をマトリックス状に形成する方法等が挙げられる。

- 5 本発明に係わる白色有機エレクトロルミネッセンス素子においては、必要に応じ製膜時にメタルマスクやインクジェットプリンティング法等でパターンニングを施してもよい。パターンニングする場合は、電極のみをパターンニングしてもいいし、電極と発光層をパターンニングしてもいいし、素子全層をパターンニングしてもいい。
- 10 発光層に用いる発光材料としては特に制限はなく、例えば液晶表示素子におけるバックライトであれば、CF（カラーフィルター）特性に対応した波長範囲に適合するように、本発明に係わる白金錯体、また公知の発光材料の中から任意のものを選択して組み合わせて白色化すれば良い。

- このように、白色発光する本発明の発光有機EL素子は、前記表示デバイス、
- 15 ディスプレーに加えて、各種発光光源、照明装置として、家庭用照明、車内照明、また露光光源のような一種のランプとして、また液晶表示装置のバックライト等、表示装置にも有用に用いられる。

- その他、時計等のバックライト、看板広告、信号機、光記憶媒体等の光源、電子写真複写機の光源、光通信処理機の光源、光センサの光源等、更には表示
- 20 装置を必要とする一般の家庭用電気器具等広い範囲の用途が挙げられる。

以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されない。

実施例 1

《有機EL素子 1-1～1-8の作製》

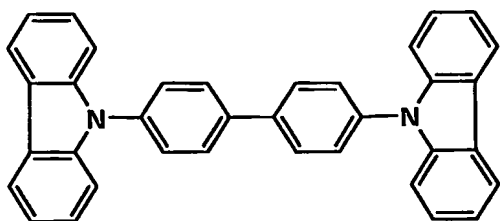
陽極として $100\text{ mm} \times 100\text{ mm} \times 1.1\text{ mm}$ のガラス基板上に ITO (インジウムチンオキシド) を 100 nm 製膜した基板 (NH テクノグラス社製 NA45) にパターニングを行った後、この ITO 透明電極を設けた透明支持基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UV オゾン洗浄を 5 分間行なった。この透明支持基板を市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定し、一方、モリブデン製抵抗加熱ポートに α -NPD を 200 mg 入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ポートにホスト化合物として、例示化合物 39 を 200 mg 入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ポートに B-A1q を 200 mg 入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ポートに Ir-1 を 100 mg 入れ、
10 更に別のモリブデン製抵抗加熱ポートに A1q₃ を 200 mg 入れ、真空蒸着装置に取付けた。

次いで、真空槽を $4 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ まで減圧した後、 α -NPD の入った前記加熱ポートに通電して加熱し、蒸着速度 0.1 nm/秒 で透明支持基板に蒸着し第一正孔輸送層を設けた。更に、例示化合物 39 と Ir-1 の入った前記加熱ポートに通電して加熱し、それぞれ蒸着速度 0.2 nm/秒 、 0.012 nm/秒 で前記正孔輸送層上に共蒸着して発光層を設けた。なお、蒸着時の基板温度は室温であった。更に、B-A1q の入った前記加熱ポートに通電して加熱し、蒸着速度 0.1 nm/秒 で前記発光層の上に蒸着して膜厚 10 nm の正孔阻止層を設けた。その上に、更に、A1q₃ の入った前記加熱ポートに通電し
20 て加熱し、蒸着速度 0.1 nm/秒 で前記電子輸送層の上に蒸着して更に膜厚 40 nm の電子輸送層を設けた。なお、蒸着時の基板温度は室温であった。

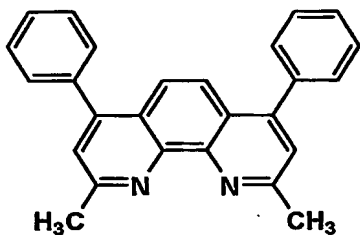
引き続きフッ化リチウム 0.5 nm 及びアルミニウム 110 nm を蒸着して陰極を形成し、有機 EL 素子 1-1 を作製した。

有機EL素子1-1の作製において、発光層のホスト化合物として用いている例示化合物39を下記に示す化合物に置き換えてホスト化合物とした以外は有機EL素子1-1と同じ方法で1-2～1-8を作製した。上記で使用した化合物の構造を以下に示す。

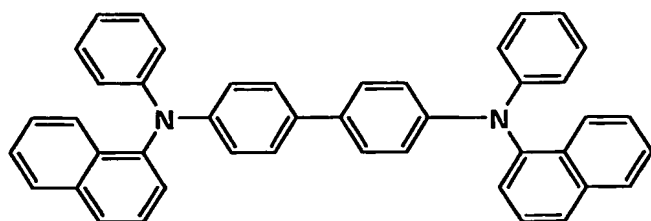
5

CBP

10

BCP

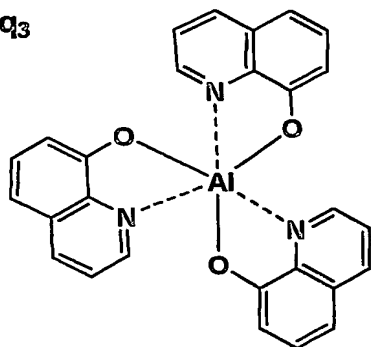
15

 α -NPD

20

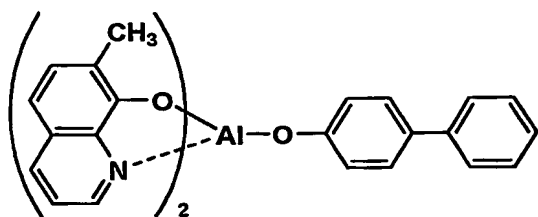
Alq₃

5



B-Alq

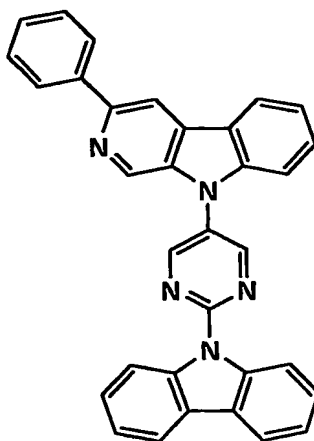
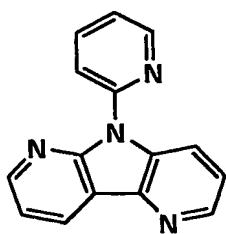
10



比較化合物1

比較化合物2

15



20

《有機EL素子1-1～1-8の評価》

以下のようにして作製した有機EL素子1-1～1-8について、駆動寿命、輝度、外部取り出し量子効率の評価を行った。

《駆動寿命》

作製した有機EL素子の駆動寿命とは、50℃一定、初期輝度1000cd/m²を与える電流で定電流駆動し初期輝度の半分になる(500cd/m²)時の時間を測定し、下記に記載のように、比較の有機EL素子1-6を1005とした時の相対値で評価した。

	有機EL素子 番号	ホスト 化合物	分子量	駆動寿命	備考
10	1-1	39	576.66	730	本発明
	1-2	7	510.66	685	本発明
	1-3	17	1041.27	725	本発明
	1-4	18	646.84	755	本発明
	1-5	9	571.77	780	本発明
15	1-6	CBP	456.60	100	比較例
	1-7	比較化合物1	246.27	132	比較例
	1-8	比較化合物2	487.56	253	比較例

上記から、比較に比べて、本発明の有機EL素子は、50℃での高温駆動時における駆動寿命が長いという特徴を示すことが判った。また、本発明の有機EL素子は、輝度、外部取り出し量子効率についても良好な性質を示すことがわかった。尚、輝度、外部取り出し量子効率については、下記に記載の方法を用いて行った。

《輝度》

分光放射輝度計CS-1000（コニカミノルタ（株）製）で測定した輝度を用いて輝度（cd/m²）を求めた。

《外部取りだし量子効率》

- 5 作製した有機EL素子について、23℃、乾燥窒素ガス雰囲気下で2.5 mA/cm²定電流を印加した時の外部取り出し量子効率（%）を測定した。なお測定には同様に分光放射輝度計CS-1000（ミノルタ製）を用いた。

実施例2

《有機EL素子2-1～2-8の作製》

- 10 陽極として100mm×100mm×1.1mmのガラス基板上にITO（インジウムチンオキシド）を100nm製膜した基板（NHテクノグラス社製NA45）にパターニングを行った後、このITO透明電極を設けた透明支持基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行なった。この透明支持基板を市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定し、一方、モリブデン製抵抗加熱ボートに α -NPDを200mg
15 g入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ボートに例示化合物13を200mg入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ボートに正孔阻止材料として、例示化合物39を200mg入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ボートにIr-1を100mg入れ、更に別のモリブデン製抵抗加熱ボートにAlq₃を200mg入れ、真空蒸着装置
20 置に取付けた。

次いで、真空槽を 4×10^{-4} Paまで減圧した後、 α -NPDの入った前記加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度0.1nm/秒で透明支持基板に蒸着し第一正孔輸送層を設けた。更に、例示化合物13とIr-1の入った前記加

熱ポートに通電して加熱し、それぞれ蒸着速度 0.2 nm/秒 、 0.012 nm/秒 で前記正孔輸送層上に共蒸着して発光層を設けた。なお、蒸着時の基板温度は室温であった。更に、例示化合物 39 の入った前記加熱ポートに通電して加熱し、蒸着速度 0.1 nm/秒 で前記発光層の上に蒸着して膜厚 10 nm の正孔阻止層を設けた。その上に、更に、Alq₃ の入った前記加熱ポートに通電して加熱し、蒸着速度 0.1 nm/秒 で前記電子輸送層の上に蒸着して更に膜厚 40 nm の電子輸送層を設けた。なお、蒸着時の基板温度は室温であった。

引き続きフッ化リチウム 0.5 nm 及びアルミニウム 110 nm を蒸着して陰極を形成し、有機 EL 素子 2-1 を作製した。

- 10 有機 EL 素子 2-1 の作製において、正孔阻止材料として用いている例示化合物 39 を下記に記載の化合物に置き換えた以外は有機 EL 素子 2-1 と同じ方法で 2-1 ~ 2-8 を作製した。

《有機 EL 素子 2-1 ~ 2-8 の評価》

- 実施例 1 と同様にして有機 EL 素子 2-1 ~ 2-8 の輝度、外部取り出し量
15 子効率、駆動寿命の評価を行った。駆動寿命の測定結果は、有機 EL 素子 2-6 を 100 とした時の相対値で表した。得られた結果を下記に示す。

有機EL素子 番号	正孔阻止材料	駆動寿命	備考
2-1	39	420	本発明
5 2-2	7	385	本発明
2-3	17	390	本発明
2-4	18	365	本発明
2-5	9	440	本発明
2-6	B-A1q	100	比較例
10 2-7	比較化合物1	121	比較例
2-8	比較化合物2	173	比較例

上記から、正孔阻止層に本発明に係る前記一般式(1)で表され、且つ、分子量が450以上のピロール誘導体を用いている試料2-1~2-5は、そう
 15 ではない試料と比べて、高輝度、外部取り出し量子効率が非常に優れていると同時に、駆動寿命が長いという、本発明の特徴が更に強調されていることが明らかである。また、本発明の有機EL素子は、輝度、外部取り出し量子効率についても良好な性質を示すことがわかった。

実施例3

20 実施例2で作製した本発明の有機EL素子2-1と、本発明の有機EL素子2-4のリン光性化合物をIr-9に置き換えた以外は同様にして作製した赤色発光有機EL素子と、本発明の有機EL素子2-4のリン光性化合物をIr-12に置き換えた以外は同様にして作製した青色発光有機EL素子とを同一

基板上に並置し、第 1 図に示すアクティブマトリクス方式フルカラー表示装置を作製した。第 2 図には作製したフルカラー表示装置の表示部 A の模式図のみを示した。即ち同一基板上に、複数の走査線 5 及びデータ線 6 を含む配線部と、並置した複数の画素 3（発光の色が赤領域の画素、緑領域の画素、青領域の画素等）とを有し、配線部の走査線 5 及び複数のデータ線 6 はそれぞれ導電材料からなり、走査線 5 とデータ線 6 は格子状に直交して、直交する位置で画素 3 に接続している（詳細は図示せず）。前記複数の画素 3 は、それぞれの発光色に対応した有機 EL 素子、アクティブ素子であるスイッチングトランジスタと駆動トランジスタそれぞれが設けられたアクティブマトリクス方式で駆動されており、走査線 5 から走査信号が印加されると、データ線 6 から画像データ信号を受け取り、受け取った画像データに応じて発光する。このように各赤、緑、青の画素を適宜、並置することによって、フルカラー表示が可能となる。

フルカラー表示装置を駆動することにより、外部とりだし量子効率が高く耐久性の良好な、鮮明なフルカラー動画表示が得られた。

15

産業上の利用可能性

本発明により、発光効率が高くなる有機エレクトロルミネッセンス素子用材料、該有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子、照明装置および表示装置を提供することができた。さらに、長寿命となる有機エレクトロルミネッセンス素子用材料、該有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子、照明装置、表示装置及び、前記有機 EL 素子材料として好適に用いられる新規化合物を提供することができた。

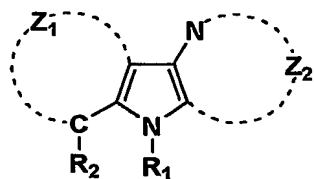
20

請求の範囲

1. 下記一般式(1)で表され、且つ、分子量が450以上のピロール誘導体であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

5

一般式(1)



10

(式中、R₁は、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基または置換基を有していてもよい複素環基をあらわす。R₂は、水素原子または置換基を表す。

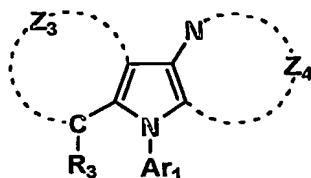
Z₁は、5員～7員の環構造を形成するのに必要な原子群を表し、Z₂は、各々

15 5員～7員の含窒素複素環を形成するのに必要な原子群を表す。)

2. 前記一般式(1)で表されるピロール誘導体が、下記一般式(2)で表されるピロール誘導体であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

一般式(2)

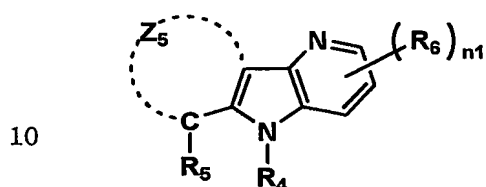
20



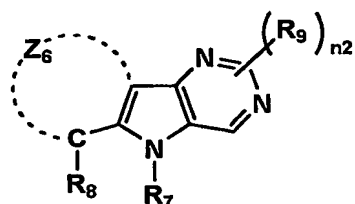
(式中、 Ar_1 は、置換基を有していてもよいアリール基または置換基を有していてもよい複素環基を表し、 R_3 は水素原子または置換基を表す。 Z_3 、 Z_4 は、5員～7員の環構造を形成するのに必要な原子群を表す。)

3. 前記一般式(1)で表されるピロール誘導体が、下記一般式(3)～(6)で表されるいずれか1種のピロール誘導体であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

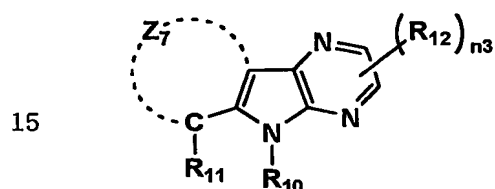
一般式(3)



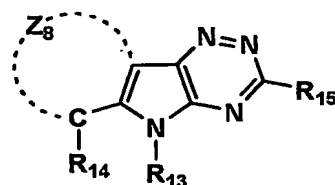
一般式(4)



一般式(5)



一般式(6)

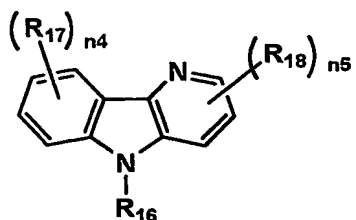


(式中、 R_4 、 R_7 、 R_{10} 、 R_{13} は、各々置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基または置換基を有していてもよい複素環基をあらわす。 R_5 、 R_6 、 R_8 、 R_9 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{14} 、 R_{15} は、各々置換基を表す。 $Z_5 \sim Z_8$ は、各々5員～7員の環構造を形成するのに必要な原子群を表す。 n_1 は0～3の整数を表し、 n_2 、 n_3 は0～2の整数を表す。)

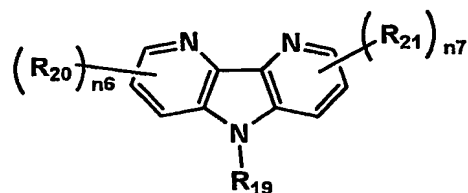
4. 前記一般式(1)で表されるピロール誘導体が、下記一般式(7)～(10)で表されるいずれか1種のピロール誘導体であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

一般式(7)

5

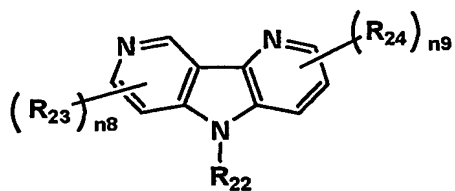


一般式(8)

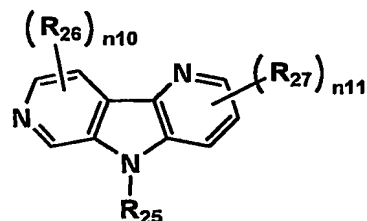


一般式(9)

10



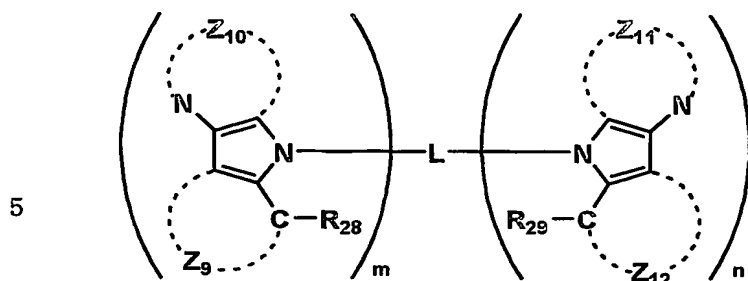
一般式(10)



15 (式中、 R_{16} 、 R_{19} 、 R_{22} 、 R_{25} は、各々置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基または置換基を有していてもよい複素環基を表す。 R_{17} 、 R_{18} 、 R_{20} 、 R_{21} 、 R_{23} 、 R_{24} 、 R_{26} 、 R_{27} は、各々置換基を表す。 n_4 は0～4の整数を表し、 $n_5 \sim n_{11}$ は0～3の整数を表す。)

20 5. 前記一般式(1)で表されるピロール誘導体が、下記一般式(11)で表されるピロール誘導体であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

一般式(11)



(式中、R₂₈、R₂₉は、各々水素原子または置換基を表し、Z₉、Z₁₂は、5員～7員の環構造を形成するのに必要な原子群を表し、Z₁₀、Z₁₁は、各々5員～7員の含窒素複素環を形成するのに必要な原子群を表し、Lは2価～4価の連結基を表し、m、nは、各々1～2の整数を表す。)

6. 前記一般式(1)または前記一般式(2)で表されるピロール誘導体の蛍光極大発光波長が500nm以下であることを特徴とする請求の範囲第1項から第5項のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

7. 一对の電極間に、少なくとも発光層を含む構成層を有し、該構成層のうち少なくとも一層が、請求の範囲第1項から第6項のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

8. 前記発光層が、前記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含有することを特徴とする請求の範囲第7項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

9. 前記構成層が、正孔阻止層を有し、該正孔阻止層が前記有機エレクトロ

ルミネッセンス素子用材料を含有することを特徴とする請求の範囲第7項または第8項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

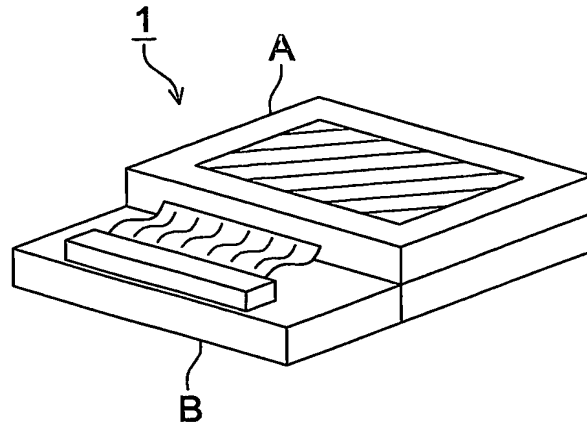
10. 青色に発光することを特徴とする請求の範囲第7項から第10項のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

5 11. 白色に発光することを特徴とする請求の範囲第7項から第10項のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

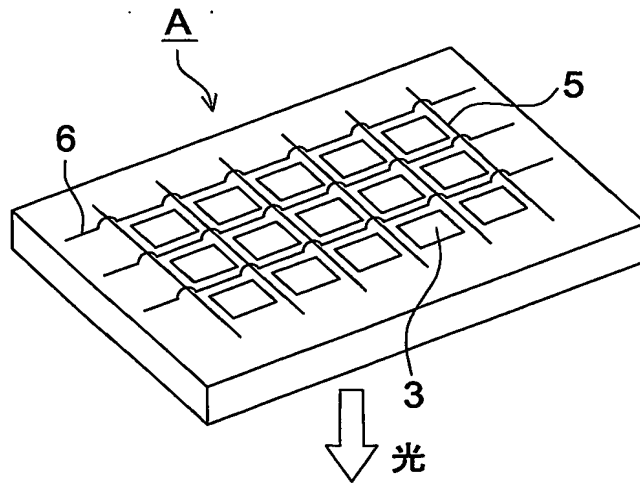
12. 請求の範囲第7項から第11項のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を有することを特徴とする照明装置。

13. 請求の範囲第7項から第11項のいずれか1項に記載の有機エレクト
10 ロルミネッセンス素子を備えたことを特徴とする表示装置。

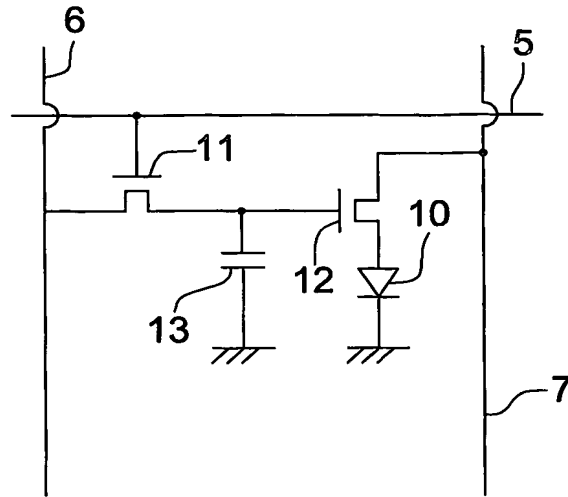
第 1 図



第 2 図

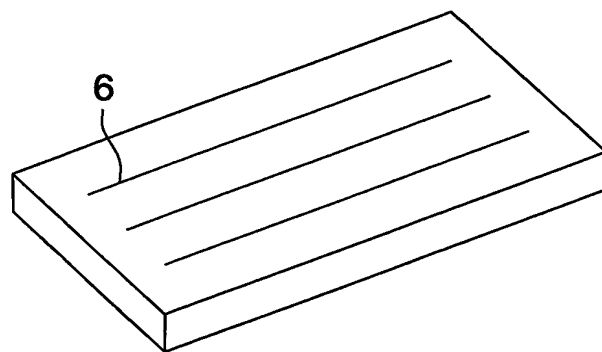
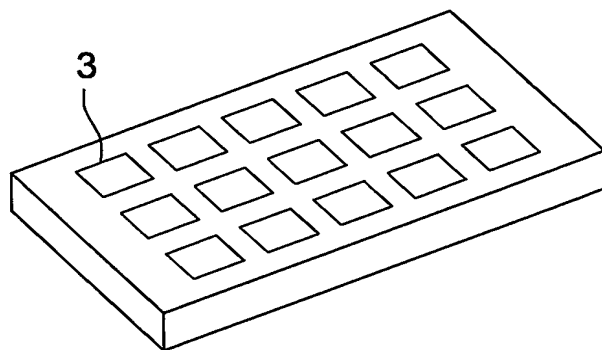
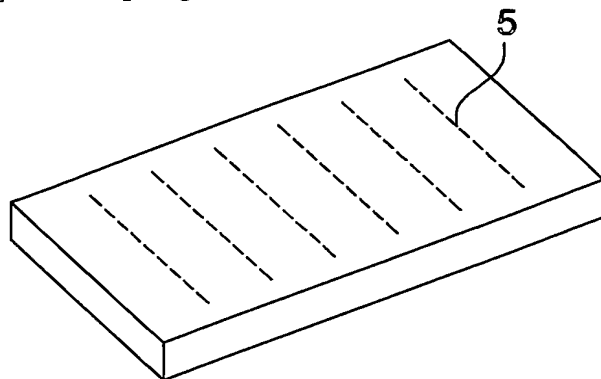


第3図



3/3

第4図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005621

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H05B33/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ H05B33/00-28, C09K11/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAS (STN), JICST FILE (JOIS)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2001-160488 A (Konica Corp.), 12 June, 2001 (12.06.01), Page 25; Par. No. [0075] (Family: none)	1-3, 6-13 4-5
Y A	JP 2003-109767 A (Toray Industries, Inc.), 11 April, 2003 (11.04.03), Par. Nos. [0017] to [0020] (Family: none)	1-3, 6-13 4-5
Y A	JP 54-11736 A (Ricoh Co., Ltd.), 29 January, 1979 (29.01.79), Page 2, upper left column (Family: none)	1-2, 6-13 3-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12 August, 2004 (12.08.04)

Date of mailing of the international search report
07 September, 2004 (07.09.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005621

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, A	WO 2004/053019 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 24 June, 2004 (24.06.04), Claims 1, 10 to 16; chemical formula 4 to 13; examples 1 to 6 (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H05B33/22

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H05B33/00-28, C09K11/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS (STN), JICSTファイル (JOIS)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	JP 2001-160488 A (コニカ株式会社) 2001. 06. 12, 第25頁段落【0075】 (ファミリーなし)	1-3, 6-13 4-5
Y A	JP 2003-109767 A (東レ株式会社) 2003. 0 4. 11, 段落【0017】~【0020】 (ファミリーなし)	1-3, 6-13 4-5
Y A	JP 54-11736 A (株式会社リコー) 1979. 01. 29, 公報第2頁左上欄 (ファミリーなし)	1-2, 6-13 3-5

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12. 08. 2004

国際調査報告の発送日

07. 9. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 里村 利光

2V 9314

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
E, A	WO 2004/053019 A1 (出光興産株式会社) 2004. 06. 24, 請求項1, 請求項10乃至16, 【化4】 ～【化13】, 実施例1乃至6 (ファミリーなし)	1-13